This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

TNP
·P44
4

Elektro-technische BIBLIOTHEK

Elektrometallurgie und Galvanotechnik.

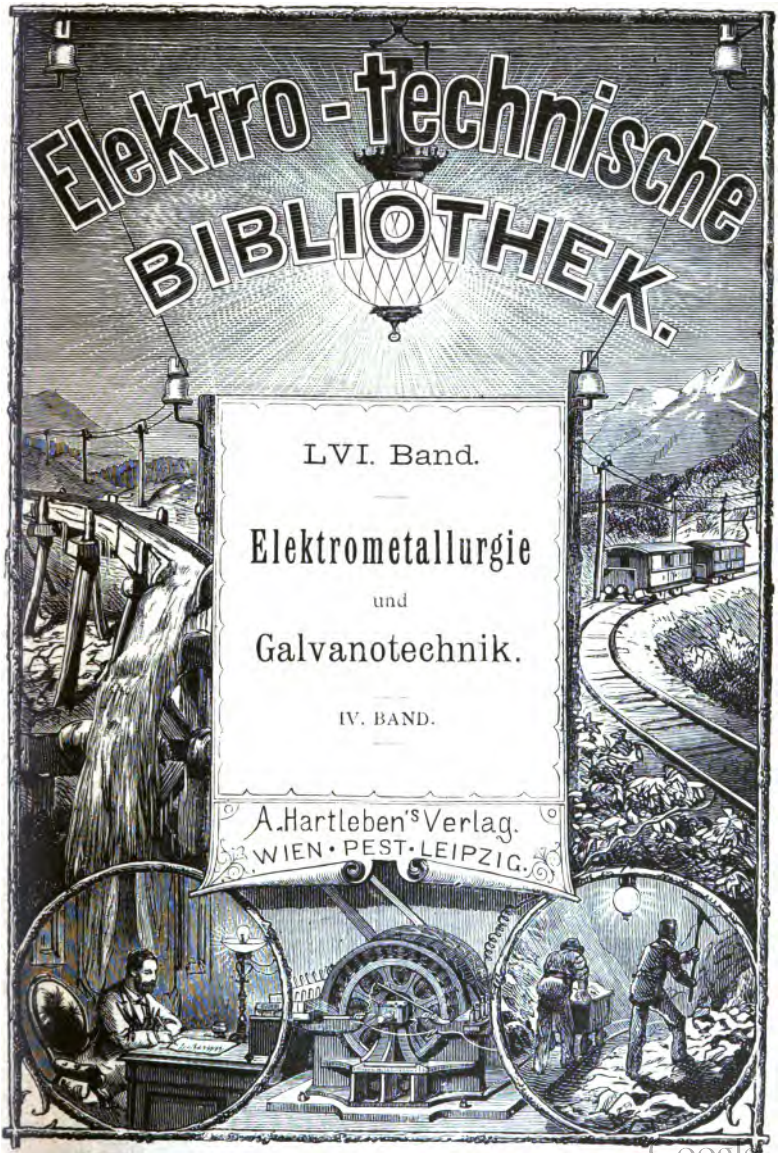
Vierter Band.

Digitized by Google

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

A. Hartleben's Elektro-technische Bibliothek.

Eine Darstellung des ganzen Gebietes

der angewendeten Elektricität nach dem Standpunkte der Gegenwart.

INHALT DER SAMMLUNG:

I. Band. Glaser-De Cew. Die dynamo-elektrischen Maschinen. Ihre Geschichte, Grundlagen, Construction und Anwendungen. 6. Aufl., bearb. von Dr. F. Auerbach. — II. Band. Die elektrische Kraftübertragung und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. 3. Aufl. — III. Band. Das elektrische Licht. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — IV. Band. Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen. Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 4. Aufl. — V. Band. Die Verkehrs-Telegraphie, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sach. — VI. Band. Telephon, Mikrophon und Radiophon, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von Theodor Schwartze. 3. Auflage. — VII. Band. Die Elektrolyse, Galvanoplastik u. Reinmetallgewinnung, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing. 2. Auflage. — VIII. Band. Die elektrischen Mess- u. Präcisions-Instrumente. Ein Leitfaden der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke. 2. Aufl. — IX. Band. Die Grundlehren der Elektricität, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 3. Aufl. — X. Band. Elektrisches Formelbuch mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, franz. und englischer Sprache. Von Prof. Dr. P. Zech. — XI. Band. Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — XII. Band. Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Von L. Kohlfürst. — XIII. Band. Die elektrischen Uhren und die Feuerwehr-Telegraphie. Von Dr. A. Tobler. — XIV. Band. Die Haus- und Hôtel-Telegraphie. Von O. Canter. 2. Aufl. — XV. Band. Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke. Von Dr. Fr. Waechter. — XVI. Band. Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis. Von J. Zacharias. 2. Aufl. — XVII. Band. Die elektrische Eisenbahn bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Jos. Krämer. — XVIII. Band. Die Elektro-Technik in der prakt. Heilkunde. Von Prof. Dr. Rud. Lewandowski. — XIX. Band. Die Spannungs-Elektricität, ihre Gesetze, Wirkungen und technischen Anwendungen. Von Prof. K. W. Zenger. — XX. Band. Die Weltliteratur der Elektricität und des Magnetismus, 1860—1883. Von Gustav May. — XXI. Band. Die Motoren der elektr. Maschinen mit Bezug auf Theorie, Construction und Betrieb. Von Theodor Schwartze. — XXII. Band. Die Generatoren hochgespannter Elektricität. Von Prof. Dr. J. G. Wallentin. — XXIII. Band. Das Potential und seine Anwendung zur Erklärung elektrischer Erscheinungen. Von Dr. O. Tumlirz. — XXIV. Band. Die Unterhaltung und Reparatur der elektr. Leitungen. Von J. Zacharias. — XXV. Band. Die Mehrfach-Telegraphie auf Einem Drahte. Von A. E. Granfeld. — XXVI. Band. Die Kabeltelegraphie. Von Max Jüllig. — XXVII. Band. Das Glühlicht, sein Wesen und seine Erfordernisse. Von Etienne de Fodor. — XXVIII. Band. Geschichte der Elektricität. Von Dr. Gust. Albrecht. — XXIX. Band. Blitz und Blitz-Schutzvorrichtungen. Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXX. Band. Die Galvanostegie mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung von Metallüberzügen. Von Josef Schaschl. — XXXI. Band. Die Technik des Fernsprechwesens. Von Dr. V. Wietlisbach. — XXXII. Band. Die elektro-technische Photometrie. Von Dr. Hugo Krüss. — XXXIII. Band. Die Laboratorien der Elektro-Technik. Von Aug. Neumayer. — XXXIV. Band. Elektricität und Magnetismus im Alterthume. Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXXV. Band. Magnetismus u. Hypnotismus. Von G. W. Gessmann. 2. Aufl. — XXXVI Band. Die Anwendung der Elektricität bei registrirenden Apparaten. Von Dr. Ernst Gerland. — XXXVII. Band. Elektricität und Magnetismus als kosmotellurische Kräfte. Von Dr. Theodor Hoh. — XXXVIII. Band. Die Wirkungsgesetze der dynamo-elektr. Maschinen. Von Dr. F. Auerbach. — XXXIX. Band. Materialien für Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen. Von Etienne de Fodor. — XXXX. Band. Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte. Von Ladislaus Fiedler. — XLI. Band Die elektrischen Motoren, mit besonderer Berücksichtigung der elektrischen Strassenbahnen. Von Etienne de Fodor. — XLII. Band. Die Glühlampe. Ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis. Von J. Zacharias. — XLIII. Band. Die elektrischen Verbrauchsmesser. Von Etienne de Fodor. — XLIV. Band. Die elektrische Schweissung und Löthung. Von Etienne de Fodor. — XLV. Band. Die elektrischen Accumulatoren und ihre Verwendung in der Praxis. Von J. Sack. — XLVI. Band. Elektricität direct aus Kohle. Von Etienne de Fodor. — XLVII., XLVIII., XLIX. und L. Band. Angewandte Elektrochemie. In 4 Bänden. Von Dr. Franz Peters. I. Band, Die Primär- und Secundär-Elemente. II. Band. I. und II. Abthlg., Anorganische Elektrochemie. III. Band, Organische Elektrochemie. — LI. und LII. Band. Materialistisch-hypothetische Sätze und Erklärung des Wesens und der Kraftäusserungen des elektrischen Fluidums. In zwei Bänden. Von Dr. F. Ph. Stögermayr. — LIII., LIV., LV. und LVI. Band. Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle auf elektrischem Wege. In vier Bänden. Von Dr. Fr. Peters u. s. w., u. s. w.

Pro Band geheftet à 3 *K* 30 *h* = 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Franc = 1 R. 80 Kop. Eleg.

Die Galvanoplastik.

Ausführliches Lehrbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie

nach den

neuesten theoretischen Grundsätzen und praktischen Erfahrungen

bearbeitet von

JULIUS WEISS.

Mit 61 Abbildungen. — Vierte, völlig umgearbeitete, vermehrte und verbesserte Auflage von J. F. Bachmann, Ingenieur.

25 Bogen. Octav. Geh. 4 *K* 40 *h* = 4 M. Elegant geb. 5 *K* 30 *h* = 4 M. 80 Pf.

Die Galvanostegie.

Mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung

dicker Metallüberzüge auf Metallen

mittelst des galvanischen Stromes.

Von

JOSEF SCHASCHL.

Mit 72 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet 3 *K* 30 *h* = 3 M. Elegant gebunden 4 *K* 40 *h* = 4 M.

Betrieb der Galvanoplastik mit dynamo-elektr. Maschinen

zu Zwecken der graphischen Künste.

Von

OTTOMAR VOLKMER.

Mit 47 Abbildungen.

16 Bogen. Octav. Geheftet 4 *K* 40 *h* = 4 M. Elegant gebunden 5 *K* 30 *h* = 4 M. 80 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Digitized by Google

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

In drei Bänden.

Von

DR. FRANZ PETERS.

I. Band:

Die Primär- und Secundär-Elemente.

Mit 73 Abbildungen.

23 Bogen. Octav. Geh. 3 *K* 30 *h* = 3 M. Eleg. geb. 4 *K* 40 *h* = 4 M.

II. Band:

Anorganische Elektrochemie

(in 2 Abtheilungen).

Erste Abtheilung:

Elektrochemie der Metalloide und der Alkalimetalle.

Mit 41 Abbildungen.

20 Bogen. Octav. Geh. 3 *K* 30 *h* = 3 M. Elegant geb. 4 *K* 40 *h* = 4 M.

Zweite Abtheilung:

Elektrochemie der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle.

Mit 1 Abbildung.

16 Bogen. Octav. Geb. 3 *K* 30 *h* = 3 M. Elegant geb. 4 *K* 40 *h* = 4 M.

III. Band:

Organische Elektrochemie.

Mit 5 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geh. 3 *K* 30 *h* = 3 M. Elegant geb. 4 *K* 40 *h* = 4 M.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Digitized by Google

Elektrometallurgie und Galvanotechnik.

Ein Hand- und Nachschlagebuch

für die

Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege

von

Dr. Franz Peters.

In vier Bänden.

Vierter Band:

Zink, Blei, Nickel und Kobalt.

Mit 33 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1900.

Alle Rechte vorbehalten.

Digitized by Google

K. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme in Wien.

Digitized by Google

138135
JAN 20 1910
TNP
•P44
4
6971 498

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Zink 1
A. Allgemeines 1
B. Gewinnung des Zinks 7
1. Schmelzfluss-Elektrolysen 7
2. Elektrolyse von Lösungen 23
a) Processe mit löslichen Anoden 23
α) Erze als Anoden 23
β) Verschiedene Metalle als Anoden 30
γ) Zinklegierungen als Anoden 41
b) Elektrolysen mit unlöslichen Anoden 52
α) Verschiedene Processe 52
β) Einrichtungen zur Laugencirculation 65
γ) Verhinderung der Schwammbildung durch chemische Mittel 72
δ) Mechanische Mittel zum Compactmachen des Niederschlages 80
c) Quecksilber als Kathode 85
d) Gewinnung und Reinigung der Laugen 87
e) Verschiedenes 103
C. Galvanotechnik des Zinks 106
1. Bäder 106
2. Verfahren 109
3. Verschiedenes 132
4. Legierungen 133
5. Cadmium und -legierungen 136

II. Blei 140
A. Gewinnung des Bleis 140
B. Galvanotechnik des Bleis 145

III. Nickel und Kobalt 147
A. Gewinnung und Raffination 147
B. Galvanotechnik des Nickels und Kobalts 153
1. Allgemeines und Bäder 153
2. Verfahren 168
a) Vorbereitung zum Vernickeln 168
b) Verschiedene Processe 172
3. Apparate 177
a) Verschiedene Apparate 177
b) Trommeln 184
4. Nickellegierungen 200

Namen-Verzeichnis der vier Bände des Werkes 202
Patent-Register der vier Bände des Werkes 222

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Zink.

A. Allgemeines.

Bei der Elektrolyse von conc. Zinksulfatlösungen (spec. Gew. 1,38—1,44) mit großer Anode aus Zink und einer Kathode aus Zink fand M. Kiliani,[1]) dass die Gasentwicklung am größten bei geringer Stromdichte war und mit steigender abnahm, bis sie endlich vollständig aufhörte. Bei noch höherer tritt sie wahrscheinlich wieder ein. Bei geringen Stromdichten waren die Niederschläge stets schwammig und fielen leicht ab, während sie bei großen fest und compact erhalten wurden. In Zahlen waren die Resultate einer Versuchsreihe mit Lauge von 1,380 spec. Gew.:

Stromdichten in *mg* Zink für 1 Minute und 1 *qc*	Ampère per *qm*[2])	Gasentwicklung in *cc* auf 1,5 *g* niedergeschlagenes Zink	Beschaffenheit des Niederschlages
0,0145	7	2,40	Stark schwammig.
0,0361	18	2,27	Desgleichen.
0,0755	38	0,56	Desgleichen.
0,3196	158	0,43	Der Beschlag wird dichter, nur an den Rändern ist er noch schwammig.
0,6392	316	0,33	Noch leicht abwischbar.
3,7274	1843	—	Sehr fest und weißglänzend, an den Rändern knospenartig auswachsend.
38,7750	19181	—	

[1]) Berg-hüttenm. Z (1883) 42, 251. — [2]) Umgerechnet von W. Borchers.

Digitized by Google

Die Knollen in Platten umzugießen, wird keine bedeutenden Kosten verursachen. Mit Verdünnung der Lösung sinkt die Stromdichte für den compacten Niederschlag. In einer 10%igen Lösung ist mit $D = 3{,}2$ das Maximum für den compacten Niederschlag schon weit überschritten. Bei $D = 0{,}4—0{,}2$ ist der Niederschlag sehr schön. Aus sehr verdünnten Zinkvitriollösungen wurde bei den größten wie geringsten Stromdichten das Zink unter starker Gasentwicklung immer nur als Schwamm abgeschieden. Bei geringen Stromdichten fällt auch noch Zinkoxyd. Dieses scheidet sich immer, auch aus conc. Lösungen, dann aus, wenn die *EMK* unter dem Zersetzungspunkt (2,5 *V.* bei Koksanoden) bleibt. Aber auch wenn die *EMK* sehr groß ist, kann sich Zinkoxyd abscheiden, sobald die Poloberflächen sehr groß sind im Verhältnis zur Stromstärke. Aus einer Lösung, die in 100 *ccm* Wasser 1 *g* $ZnSO_4 + 7\,aq$ enthielt, wurde noch bei $D = 0{,}0755$ *mg* Zink per Minute und *qcm* mit $E = 17$ *V.* massenhaft Zinkoxyd ausgeschieden.

Zinksulfatlaugen, die zuvor von Eisen befreit waren, haben F. Mylius und A. Fromm[1]) im kleinen elektrolytisch zwischen Platinelektroden gereinigt. Die *EMK* war so groß, dass neben den negativen Metallen auch Zink niederfiel; $D_{qdm} = 0{,}1\,A.$ Die Lösung, die durch Zinkoxyd neutral gehalten wurde, war rein, wenn sich an der Anode kein Bleisuperoxyd mehr abschied. Aus 40%iger Sulfatlösung erhält man mit Diaphragma und Platinelektroden gut krystallisiertes, zinnweißes Zink in wenigen *mm* dicken Schichten, die aber etwas platinhaltig sind, wenn man mit $D_{qdm,\,K} = 1{,}5\,A.$ arbeitet, in den Anodenkammern Zinkoxyd aufwirbelt und in der

[1]) Z. anorg. Ch. (1895) 9, 144.

Digitized by Google

Kathodenkammer durch eine kleine Hilfsplatinanode dafür sorgt, dass die Lösung immer etwas sauer bleibt, und die Kathode immer mit conc. Sulfatlösung umspült. Anoden aus Zink, das mehr als 0,01% Verunreinigungen enthält, zerfallen nach kurzer Zeit zu Oxydpulver, so dass also eine technische Zinkraffination ausgeschlossen erscheint. Ein schwammiger Zinkniederschlag wird unter Verbrauch von Sauerstoff gebildet [1]) und enthält stets Oxyde oder basisches Salz. Die der Bildung des Zinkschwammes entgegenarbeitende Wirkung von Halogen, unterchloriger Säure etc.[2]) ist wohl nur darauf zurückzuführen, dass sie Säurebildner sind. Thatsächlich tritt Schwamm bei saurer Reaction der Zinksulfatlösung nicht auf. Die Flüssigkeit muss aber gut durchgemischt werden und darf nicht mehr als 0·016% freie Schwefelsäure enthalten, da die Niederschläge sonst durch die lange haftenden Wasserstoffblasen leicht rauh werden und die freie Säure die Auflösung der anodischen Verunreinigungen befördert. Mit $D_{qdm} = 1\,A.$ konnten $2\,mm$ dicke Schichten, die 0,002% Verunreinigungen enthielten, erhalten werden.

Sh. Cowper-Coles[3]) will bei Zinksulfatbädern mit dem wachsenden Säuregehalt eine wachsende Neigung zur Schwammbildung beobachtet haben. Der Zinkgehalt konnte nicht auf seiner ursprünglichen Stärke gehalten werden, selbst wenn die Anoden größer als die Kathoden waren. Bei anderen Versuchen [4]) war die sich drehende (70 Umdrehungen in 1 Minute) $0{,}2\,qdm$

[1]) Deshalb befördern Verunreinigungen, wie Kupfer, Arsen, Antimon etc., weil sie elektromotorisch die Oxydation des Zinks begünstigen, die Schwammbildung, wie auch Nahnsen (s. S. 98) gezeigt hat. — [2]) Vgl. S. 73. — [3]) El. Rev. (1897) 41, 716; (1898) 42, 70. — [4]) (El. 1898) 41, 382.

Digitized by Google

große Aluminiumkathode 4 *cm* von der darunter liegenden horizontalen Bleianode, die um die Mitte herum durchlöchert war, entfernt. Unter sie wurden verschiedene Gase geleitet. Der 41,02% Zinksulfat (neben 1,13% Ferrosulfat) enthaltende neutrale Elektrolyt circulierte (4,5 *l* in 1 Stde.). Wurde je 2 Stdn. mit $D_{qdm} = 1{,}5\ A.$ ($E = 2\ V.$) gearbeitet, so wurde Zinkschwamm erhalten, wenn kein Gas oder Sauerstoff oder Luft über die Kathode geleitet wurde, ebenso beim Einspritzen kleiner Mengen Schwefelsäure. Praktisch frei von Schwamm waren dagegen die Niederschläge, wenn Leuchtgas oder Kohlendioxyd eingeführt wurden. Der überwiegende Theil eines untersuchten Zinkschwamms bestand aus Zinkoxyd.

Über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen haben F. Foerster und O. Günther[1]) gearbeitet. Als Anoden diente Elektrolytzink, das in locker anliegenden Säckchen von Filtrierleinwand eingenäht wurde; als Kathoden dazwischen stehende 160—180 *qcm* große Zinkbleche; als Elektrolyt 1 *l* Zinkchloridlösung, die durch längeres Erwärmen mit Elektrolytzink von den elektronegativeren Metallen, besonders Cadmium, befreit war und gerührt wurde. Wurde eine neutrale 54,6 *g* Zink in 1 *l* enthaltende Lösung mit $D_{K,\ qdm} = 1{,}4\ A.$ elektrolysiert, so wurde in den ersten 6—7 Stdn. sehr schönes, glattes, hellgraues Zink erhalten. Nach 20 Stdn. aber hatte sich die Lösung durch basisches Zinkchlorid stark getrübt und sich sehr viel Schwamm gebildet; auf 14 Mol. $ZnCl_2$ war 1 Mol. ZnO vorhanden. Nach der Filtration gab der Elektrolyt bei neuer Elektrolyse nur anfangs wieder gutes Zink. Der von Ashcroft empfohlene Gehalt des Elektrolyten an etwas freiem Chlor hindert weder beim

[1]) Z. Elektroch. (1898) 5, 16.

Digitized by Google

Ausgang von schwach alkalischen, noch von neutralen, noch von schwach sauren Lösungen die Schwammbildung, der Trübung der Flüssigkeit durch basisches Zinkchlorid vorausgeht. Man kann aber leicht beliebige Mengen sehr schön aussehenden Zinks elektrolytisch übertragen, wenn man die Lösung in Bezug auf freie Salzsäure dauernd $^1/_{20}$- bis $^1/_{30}$- normal hält. Vorübergehende Schwankungen zwischen $^1/_{100}$- bis $^1/_{300}$-normal und $^1/_{10}$-normal sind zulässig. Um zu verhüten, dass der Niederschlag durch lange haftende Wasserstoffbläschen ein narbiges Aussehen erhält, erzeugt man durch einen von einer unlöslichen Anode ausgehenden Nebenstrom von 0,1—0,2 *A.* dauernd einen Gehalt von 0,2 *g* freiem Chlor in 1 *l* des Elektrolyten. Mit $D_{qdm} = 0{,}6$ bis 1,0 und 1,8 bis 1,9 *A.* wurden 225 und 380 *g* Zink in einer Operation in sehr schöner silbergrauer gleichmäßiger Schicht niedergeschlagen. Auch Handelszink konnte so raffiniert, besonders von Arsen befreit werden; $D_{qdm} = 1{,}8$ *A.*, $E = 0{,}9$ *V.* Ästelige Auswucherungen am Rande der Kathode und auf ihr wurden mechanisch entfernt.

Die Gasbläschen lassen sich statt durch Chlor auch durch Einblasen von Luft entfernen, wobei man gleichzeitig das Rühren spart, aber eine starke Oxydation der Elektroden erhält und deshalb den Säuregehalt viel ängstlicher überwachen muss. Aus 60° warmen Chlorzinklösungen, die von 150 *g* in 1 *l* 4,82 *g* als Oxyd enthielten, wurden mit $D_{qdm} = 1{,}5$ *A.* bald Verästelungen erhalten. Dagegen konnte aus 90° warmen 40,68% *Zn Cl*$_2$ und 6,65% *Zn O* enthaltenden Lösungen, die zeitweilig durch Wasserstoff gerührt wurden, mit $D_{qdm} = 0{,}28$ bis 1,55 *A.* unter Verwendung unlöslicher Anoden stets schön krystallinisches Zink gewonnen werden. Seine Menge war stets, auch bei Verwendung löslicher Anoden, kleiner

Digitized by Google

als die der Strommenge entsprechende, während Ashcroft anfangs mehr als die theoretische Menge erhalten haben will. Die Stromverluste erklären sich dadurch, dass das an der Anode (frei von Sauerstoff) entwickelte Chlor mit Zinkoxyd Hypochlorit gibt, das an der Kathode reduciert wird.

Diese Versuche bestätigen auch die jetzt überwiegend angenommene Ansicht von der Ursache der Bildung des Zinkschwamms, dass nämlich neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dass durch die Concentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsvermögen von basischem Zinksulfat oder -chlorid oder von Zinkhydrat überschritten wird. Zu große Verdünnung der Zinklösung oder zu starke Verunreinigung mit elektronegativeren Metallen befördert demnach die Bildung des Zinkschwamms, dauernder Gehalt des Elektrolyten an etwas freier Säure verhindert sie, wenn die saure Flüssigkeit dauernd und ziemlich schnell an der Kathode vorübergeführt wird. Ferner darf, wie bekannt, der Kathodenniederschlag durch Unebenheiten nicht die Flüssigkeit an der Circulation hindern, müssen bei geringen Stromdichten die Kathoden möglichst groß sein und ist auch ein Ansatz zur Schwammbildung zu vermeiden. Ursache zur Schwammbildung können auch die längere Zeit an der Kathode haftenden Gasbläschen geben. Das Zink scheidet sich nur um sie herum in bienenwabenartigen Gebilden ab, die schwer zu erneuernde Flüssigkeit einschließen. Für die Richtigkeit der oben kurz wiedergegebenen Ansicht über die Ursache der Bildung von Zinkschwamm spricht der verschiedene Einfluss neutraler Oxydationsmittel in neutraler Zinksalzlösung auf die Schwammbildung. Diese wird befördert

Digitized by Google

vom Wasserstoffsuperoxyd, außer in schwach saurer Lösung, und vom Ammoniumnitrat; nicht befördert, ja zum Theile verhindert, durch Halogene und, wie neu gefunden wurde, durch Ammoniumpersulfat. Da das von Ashcroft empfohlene Kaliumchlorat an der Kathode nicht reduciert wird, ist seine Wirkung als Depolarisator im vorliegenden Falle zweifelhaft. Nicht in die Hypothese fügt sich das von Ashcroft angewendete Kaliumpermanganat, da es nicht die Schwammbildung befördert, sondern sie in neutralen Lösungen verhindert. So wurden aus neutraler Lösung von 250 *g* Zinkvitriol in 1 *l* Wasser, die 0,1 *g* Kaliumpermanganat enthielt, bei $D_{qdm} = 1$ bis 1,5 *A.* schöne Niederschläge erhalten. Die Verfasser suchen diese Ausnahmeerscheinung dadurch zu erklären, dass Mangansuperoxyd entsteht, dieses Zinkoxyd bindet und so den Überschuss, der nicht mehr gelöst werden könnte, wegnimmt. Meiner Ansicht nach wird der geringen Menge Kaliumpermanganat dadurch eine zu große Aufgabe zugeschoben.

B. Gewinnung des Zinks.[1])

I. Schmelzfluss-Elektrolysen.

Die Sulfide des Bleis, Kupfers, Zinks, Kadmiums, Nickels, Antimons, Zinns und des Silbers und Golds, wenn sie mit Blei, Kupfer oder Zink zusammen vorkommen, behandelt J. Swinburne[2]) bei Luftabschluss und hoher Temperatur mit Chlor. Das Erz ist im Überschuss, außer wenn es viel Gangart und Eisen enthält. Das geschmolzene Chlorid wird elektrolysiert. Nicht leicht schmelzbare Metalle werden aus wässeriger Lösung niedergeschlagen oder durch Zufügung eines leicht

[1]) Vgl. Dingl. (1893) 288, 258. — [2]) E. P. 10829 (1897).

Digitized by Google

schmelzbaren Metalls als Legierung (wie Messing, Kanonenmetall oder Neusilber) gewonnen. Ein Gemisch verschiedener Chloride kann fractioniert elektrolysiert werden, um die Metalle nach einander zu erhalten. An Stelle des Chlors können [1]) geschmolzene Chloride treten. So kann Zinksulfid, das möglichst frei von Eisen ist, in Chlorid umgewandelt werden. Gold und Silber werden dann durch metallisches Zink oder geringe Stromdichten niedergeschlagen; der Rückstand wird zur Gewinnung von Zink und Schwefel (?) elektrolysiert. Bleisulfid wird in geschmolzenes Bleichlorid oder Zinkchlorid oder ein Gemenge beider eingetragen. Ist genug Zinkchlorid zugegen, um alles Bleisulfid umzusetzen, so können die Edelmetalle durch Behandlung des Bades mit metallischem Blei gewonnen werden. Die geschmolzene Masse wird in einem zweiten Gefäße mit Blei aus dem folgenden Processe zusammengebracht, dem Zink und Eisen entzogen werden. Das Gemenge der Chloride und Sulfide wird dann so lange elektrolysiert, als nur kleine Mengen Zink und Eisen mit ausfallen; das so gewonnene Blei wird wie vorher raffiniert. Der Elektrolyt geht in das erste Gefäß zur Behandlung von frischem Erz zurück. Ist er zu unrein, so wird er auf Zinkchlorid verarbeitet. Der Process ist besonders anwendbar für sulfidische Erze, die wenig Gangart enthalten. Complexe Erze werden in Chloridschmelzen nach einander der Einwirkung der verschiedenen in ihnen enthaltenen Metalle unterworfen, wobei man mit dem am meisten elektronegativen beginnt, und das am meisten elektropositive zuletzt elektrolytisch niederschlägt. Das Verfahren ist bei eisen-, mangan-, arsen- oder wismuthhaltigen Erzen nicht zu

[1]) E. P. 10829 A (1897).

Digitized by Google

empfehlen. Nach diesem Process, zu dessen Ausnutzung sich die Phoenix Process Parent Comp. Ltd. gebildet hat, soll die Verarbeitung von 1 *t* Erz in Australien 38,75 M. kosten, 25,50 nur, wenn allein Blei und Silber gewonnen werden. [1])

Geschmolzene Salze oder Erze elektrolysiert J. Dickson [2]) mit einer Kohlen- oder anderen geeigneten Anode.

D. Dixon [3]) elektrolysiert die durch elektrische Erhitzung erhaltene Schmelze eines Zinkhalogenids oder eines Gemisches mehrerer Halogenide.

Gemische von oxydischem Erz, Kohle und stickstoffhaltigen Substanzen erhitzen J. Rudolphus und J. Landin [4]) im elektrischen Ofen.

Nach R. O. Lorenz [5]) werden zink- und bleihaltige Erze, besonders gemischte, zink- und bleihaltige Rückstände, zink- und bleihaltige Legierungen u. dergl. in Chloride übergeführt und die letzteren unter Erhitzung auf eine geeignete Temperatur einer elektrolytischen Zerlegung unterworfen. Das bei diesem Process ausgeschiedene Chlor wird gleichzeitig in rationeller Weise in Salzsäure übergeführt, die alsdann wieder zur Darstellung von Chloriden verwendet werden kann. Sind die Erze im wesentlichen Zinkerze, so werden sie direct mit Salzsäure von mittlerer Concentration ausgelaugt. Eisen und Aluminium werden durch Zusatz von Röstgut oder Zinkabbränden niedergeschlagen. Sind die Erze wesentlich Bleierze, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und durch die essigsaure

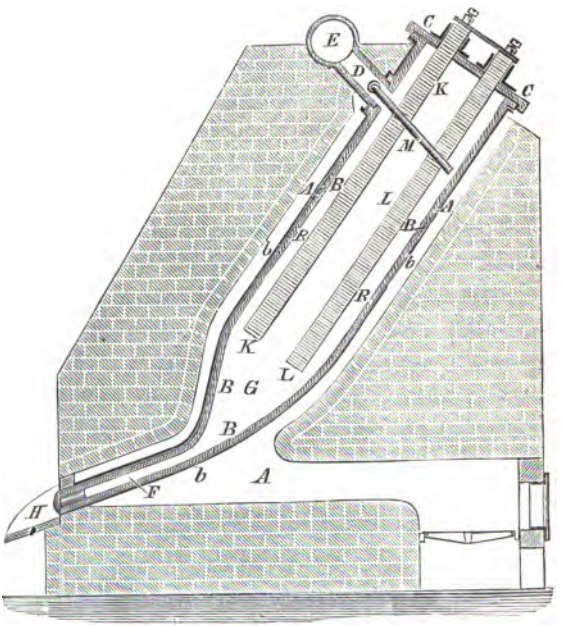
---

[1]) Vgl. die kritischen Bemerkungen in El. Rev. (1898) 43, 887. — [2]) E. P. 2253 vom 12. 8. 1862. — [3]) E. P. 16794 vom 24. 10. 1889; vgl. a. Bd. 1, S. 114. — [4]) E. P. 28896 vom 7. 12. 1897. — [5]) D. P. 82125 vom 25. 12. 1894; E. P. 25074 vom 24. 12. 1894; vgl. Z. Elektroch. 1895) 2, 318; Z. anorg. Ch. 10, 78.

Digitized by Google

Lösung so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet, beziehungsweise conc. Salzsäure so lange hinzugesetzt, bis sämmtliches Blei und Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und Thonerde erhitzt, nochmals

Fig. 1.



geklärt und hierauf abgezogen. Dieser Process wird so lange wiederholt, bis sämmtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Das Zink wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas an dieses gebunden und die Lauge zur Trockne destilliert. Das in üblicher Weise condensierte Destillat enthält dann sämmtliche Essigsäure, welche von neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann.

Digitized by Google

Chlorzink, wie solches vielfach als Nebenproduct bei technischen Processen, beispielsweise in den Farbenfabriken erhalten wird, kann ohne weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

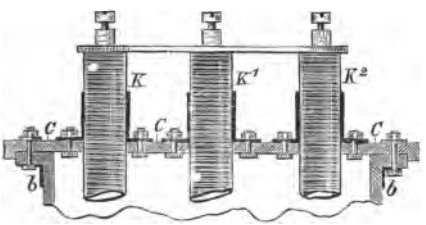
Die Einrichtung des Apparats (Fig. 1 u. 2) ist folgende:

In dem schief liegenden, gemauerten Feuerraum *A* befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Elektrolyten dienende Gefäß *B* aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon oder aus emaillirten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes Bindemittel (wesentlich aus Kaolin bestehend) zusammengehalten werden. Der Querschnitt ist zweckmäßig rund oder elliptisch. In allen Fällen ist das Gefäß *B* mit einem eisernen Mantel *b* umgeben, um das Eindringen der Feuergase in den Elektrolyten zu verhindern. Zu seinem eigenen Schutze gegen die Feuergase wird der Mantel *b* von außen zweckmäßig mit Lehm o. dergl. bestrichen. Das Gefäss *B* ist oben durch einen aus Thon hergestellten Deckel *C* verschlossen. Zur Abführung der infolge der Elektrolyse sich bildenden Gase dient ein seitlicher rohrförmiger Ansatz *D*, mittels dessen die Gase in das Thonrohr *E* und von diesem in beliebiger Weise weiter geleitet werden. An seinem unteren Ende ist das Gefäß *B* verjüngt und bildet einen Sumpf *G*, welch letzterer in das Rohr *F* ausläuft, an dessen Ende eine geeignete Abstichvorrichtung *H* angebracht wird. Die Elektroden werden in den Deckel *C* luftdicht eingepasst. Sind sie nicht vollständig entwässert oder enthalten sie organische Beimengungen, so tritt ein starkes, sehr lästiges Schäumen der Masse ein. Überdies werden die durch die Wiedervereinigung der Gase gebildeten Körper, vorzugsweise Salzsäure und Wasser, bei der Berührung mit den Elek-

Digitized by Google

troden stets von neuem zerlegt. Diese Übelstände werden durch die schräge Lage der Zersetzungsretorte in Verbindung mit einer besonderen Elektrodenconstruction vermieden. Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dass die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden. Die Elektroden müssen ferner eine derartige Gestaltung erhalten, dass die an der Unterseite der Anoden abgeschiedenen Gasbläschen leicht an die Oberseite der Anoden gelangen können. Die Metalle müssen leicht von der inneren, also oberen Seite der Kathoden, an welcher sie ausgeschieden werden, nach der unteren Seite gelangen können. Zu diesem Zwecke dient eine gitter- oder rostartige Gestaltung der Elektroden. Jede Elektrode besteht beispielsweise aus drei Kohlenstäben von kreisförmigem Querschnitt. Die Kohlenstäbe K, K^1 und K^2 dienen als Anode, L, L^1 und L^2 als Kathode. Durch das Rohr D kann ferner ein Porzellanrohr M eingeführt werden, welches zum Beschicken des Ofens mit dem geschmolzenen Elektrolyten dient. Die an der Anode sich entwickelnden Gase (Chlor) steigen infolge der schiefen Lage der Anode an dieser empor in den von der Ofenwand und den Anoden eingeschlossenen Raum R (Fig. 1) und gelangen dann durch den Ansatz D in das Rohr E, von wo sie in beliebiger Weise weiter geleitet werden. An den Kathoden L, L^1 und L^2 scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande ab, tropft

Fig. 2.



Digitized by Google

in geschmolzenen Kugeln in den Sumpf *G*, wo es sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Die zur Elektrolyse kommende geschmolzene Masse besteht stets aus einem Gemenge von Chlorblei und Chlorzink unter eventueller Beimischung anderer Chloride, besonders Chlorsilber. Die Masse aus den Schmelztiegeln wird entweder flüssig in den Zersetzungsofen eingeführt oder nach dem Erkalten stückweise in den Ofen (zu $^2/_3$ seines Volumens) eingeworfen und bei mäßiger Temperatur niedergeschmolzen. Bei Ausführung der Elektrolyse wird ein Strom von 0,4 bis 1,0 *V.* verwendet. Die Temperatur muss über dem Schmelzpunkt des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinks (beziehungsweise des Bleis), jedoch unter dem Siedepunkte des Chlorzinks liegen, d. h. sich in den Grenzen von 450—680° C. halten. Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Während der Elektrolyse scheiden sich die Metalle nach einander ab, und zwar ist die Ausscheidung der einzelnen Metalle abhängig von der jeweiligen Stromspannung, sowie von dem Verhältnis der einzelnen Bestandtheile. Diese Thatsache ermöglicht eine fractionierte Ausscheidung und dadurch eine Trennung der einzelnen Metalle. Es scheidet sich zunächst Silber ab und alsdann Blei. Da das Silber jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist und bei der für den Process günstigsten Temperatur von 450—680° noch nicht schmilzt, so wird die Elektrolyse im Anfangsstadium des Processes zweckmäßig derart geleitet, dass gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Silber eine gewisse Menge Blei abgeschieden wird. Sobald Silber in erheblichen Mengen nicht mehr nachgewiesen werden kann, wird das silberhaltige Blei abgestochen. Als zweite Fraction der

Digitized by Google

Elektrolyse scheidet sich reines Blei ab. Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus der Legierung der letzten Reste von Blei mit den anderen eventuell vorhandenen Metallen, mit Ausnahme von Zink. Der Elektrolyt enthält dann nur noch chemisch reines Chlorzink, aus welchem schließlich chemisch reines Zink gewonnen wird. Das durch die Elektrolyse erhaltene Zink und Blei sind 100%ig. Während des Processes lässt man die Stromspannung variieren. Zur Fällung des Bleis genügt eine Spannung von 0,4—0,5 *V*. Während der Abscheidung des Zinks arbeitet man mit einer Spannung von 0,8—1,0 *V*. Mitunter scheint es wünschenswert, den Gang der Elektrolyse zu regulieren. Dies geschieht durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Als solche Zuschläge dienen unter anderem Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Fluornatrium, Flussspath u. dergl.

Gewisse Sorten von käuflichem Chlorzink, besonders solche, welche aus Farbenfabriken stammen, können durch Schmelzen allein nicht entwässert werden und enthalten neben organischen Substanzen vielfach noch Chlorammonium. Wird solches Chlorzink der Elektrolyse unterworfen, so entweichen bei Beginn derselben an beiden Elektroden Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Salzsäure, Ammoniak), die ein störendes Schäumen der Schmelze, verbunden mit mangelhafter Metallabscheidung, verursachen. Zur Vermeidung dieses Übelstandes dient ein Zuschlag von Glätte, Mennige, Zinkoxyd oder anderen Metalloxyden, bezw. Superoxyden während des Schmelzens oder vor Beginn der Elektrolyse.

Patentanspruch: 1. Gewinnung von metallischem Zink und Blei durch fractionierte Elektrolyse der Chloride unter Erhitzung auf 450—700° C.

Digitized by Google

mit oder ohne Zuschlag von Flussmitteln. 2. Ein zur Ausführung des unter Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens dienender Apparat, dadurch gekennzeichnet, dass das Zersetzungsgefäß *(B)*, welches mit Beschickungsvorrichtung *(M)*, Gasabzug *(D E)*, Metallabstich *(H)*, luftdicht schließendem Deckel *(C)* und einer beliebigen Anzahl in den Deckel *(C)* luftdicht eingepasster, zweckmäßig gitter- oder rostförmiger Elektroden *(K K^1 K^2, L L^1 L^2)* ausgestattet ist, eine schräge Lage besitzt.

Die für die Zinkabscheidung in dieser Patentschrift angegebene Spannung reicht nach meinen Versuchen nicht aus, wie denn auch R. Lorenz[1]) selbst später als Zersetzungsspannung des geschmolzenen Zinkchlorids 1,49—1,50 *V.* gefunden hat. Der Apparat hat sich nicht einmal bei Versuchen im kleinen bewährt und ist für die Großpraxis sicher unbrauchbar. Außerdem müsste man für eine einigermaßen technische Fabrikation eine so große Anzahl von Apparaten aufstellen, dass daran schon die praktische Rentabilität des Processes scheitert.

Die nach Lorenz bei der Elektrolyse geschmolzenen Zinkchlorids zunächst eintretende Trübung rührt nach H. S. Schultze[2]) von Oxyden her, die durch den Ersatz des Wasserstoffs im Krystallwasser durch Zink entstehen. Ist das Zinkchlorid durch Eindampfen einer salzsauren Lösung hergestellt, so bleibt die Schmelze klar. Ein für die Elektrolyse ebenso brauchbares Zinkchlorid als das durch den Strom entwässerte erhält man, wenn man der Schmelze Zink zufügt und das Aufhören der mit starker Trübung verbundenen Wasserstoffentwicklung abwartet.

Auch F. M. Lyte[3]) will das geschmolzene Chlorid elektrolysieren. Er stellt es aus dem aus Erzen erhaltenen Sulfat durch Calcium- oder Natriumchlorid dar.[4]) Um

[1]) Z. anorg. Ch. (1896) 12, 272. — [2]) Z. anorg. Ch. (1899) 20, 323. — [3]) E. P. 15813 vom 22. 8. 1895; A. P. 618575. — [4]) Vgl. E. P. 11724 (1894); El. Rev. (1896) 39, 733.

Digitized by Google

es wasserfrei zu bekommen, digeriert er[1]) das geschmolzene Salz mit (am besten geschmolzenem) Zink. Dieser Process kann durch einen Strom unterstützt werden, der zwischen Zink als Anode und Kohle als Kathode übergeht. Ist das Bad vollkommen entwässert, so wird der Strom umgekehrt.[2]) Die äußerst starke Abnutzung der Apparate und Anoden macht, abgesehen von sonstigen Schwierigkeiten, den praktischen Wert des Verfahrens ebenso zweifelhaft wie den des vorhergehenden.

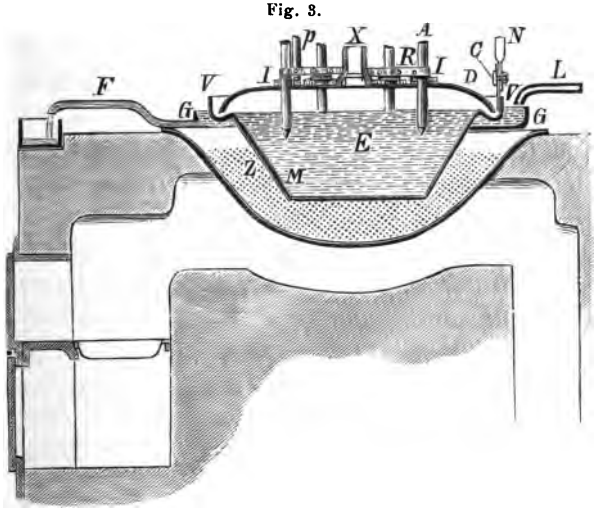
F. Hornig[3]) ordnet den unteren Theil einräumiger Schmelzgefäße in einer Heizkammer an und umgibt den oberen Theil der Gefäße mit einer Kühlvorrichtung (Gerinne, Rohr u. dergl.), durch die Wasser oder ein anderes Kühlmittel geleitet werden kann. Besteht das Gefäß aus leitendem Material, so bildet während des Betriebes der geheizte Theil die Kathode, während der obere Theil sowohl gegen Elektricität, wie gegen Chlor, Fluor und andere elektronegative Stoffe dadurch isoliert wird, dass sich auf seiner Innenfläche infolge der Kühlung der Außenseite eine erstarrte Kruste absetzt. Dieser Kruste liegt aber außer der Isolation des oberen Apparatentheils noch die Aufgabe ob, den Deckel des Apparats möglichst dicht auf das Schmelzgefäß zu kitten, und ihn außerdem, wenn er aus leitendem Material (wie z. B. Blei) besteht, von dem unteren Apparatentheile zu isolieren. Beispielsweise besteht das Schmelzgefäß und zugleich die Zersetzungszelle *Z* (Fig. 3), in Sand eingesetzt, aus einem eisernen Kessel *K*, der in eine Feuerung eingehängt ist. *E* bezeichnet den geschmolzenen Elektrolyten, in den die Anoden *A* tauchen. Diese Anoden sind, nöthigen-

[1]) E. P. 11190 (1897). — [2]) Vgl. E. P. 7594 (1893). — [3]) D. P. 85813 vom 12. 5. 1895; vgl. A. P. 544153 vom 6. 8. 95 und E. P. 21822 vom 12. 11. 1894 für F. Hornig und W. Borchers.

Digitized by Google

falls isoliert durch die Muffen *I*, durch den Deckel *D* eingeführt; sie werden durch einen aus zwei Metallbändern gebildeten Ring *R* gehalten. In letzteren ist auch gleichzeitig das Stromzuleitungskabel *p* eingeklemmt. *G* ist ein Gerinne, das sich rings um den nach Art eines hydraulischen Verschlusses ausgebildeten U-förmig gebogenen Kesselrand *V* zieht. Bei *L* kann

Fig. 3.



Wasser zuströmen; durch das Rohr *F* fließt es wieder ab. Man schmilzt die zu zersetzende Substanz in dem Gefäß *Z* ein, so dass auch in dem U-förmigen Kesselrande noch Flüssigkeit steht. Nun lässt man, nachdem nöthigenfalls der als Kathode dienende Metalleinsatz *M* eingesenkt ist, den Deckel *D* oben in die Schmelze eintauchen und beginnt dann sofort mit der Kühlung des Randes. Für die Ableitung der Anionen ist das Rohr *X* vorgesehen. Ist das abzuscheidende Metall bei der Zer-

Digitized by Google

setzungstemperatur des Elektrolyten fest, so thut man am besten, in den unteren Apparatentheil einen Einsatz *M* aus gleichem Material einzusetzen. Gelangt das zu gewinnende Metall in flüssigem Zustande zur Abscheidung und ist es schwerer als der Elektrolyt, so dient die untere Apparatenwand als Kathode. Man muss dann für eine geeignete Öffnung sorgen, durch die das flüssige Metall abfließen kann. Ist das abzuscheidende Metall fest oder flüssig, aber leichter als der Elektrolyt, oder flüssig, so lässt man an der unteren, als Kathode dienenden Apparatenwand ein flüssiges Metall herunterrieseln, das mit dem abzuscheidenden Metalle eine bei der Arbeitstemperatur flüssige Legierung bildet, und führt letztere durch eine geeignete Öffnung vom Boden des Gefäßes aus ab. Apparat und Verfahren sind der vielseitigsten Anwendung fähig, so z. B. zur Gewinnung von Blei, Wismuth, Zink, Zinn u. s. w., der Legierungen dieser Metalle untereinander und mit den Edelmetallen, den Alkali- und Erdalkalimetallen u. s. w.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse geschmolzener Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass das als Zersetzungszelle dienende Schmelzgefäß während der Elektrolyse unten erhitzt und oben, speciell am Deckelrande, gekühlt wird, zum Zwecke, durch die erstarrende Schmelze den Gefäßrand abzudichten, gegen die Einwirkung der an der Anode ausgeschiedenen Stoffe zu schützen und gegen das Gefäß selbst zu isolieren. 2. Ein Schmelzgefäß zur Ausführung des unter 1. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch einen nach Art der hydraulischen Verschlüsse gestalteten und mit Außenkühlung *(G)* versehenen Kesselrand *(V)* zur Aufnahme der erstarrenden Schmelze.

Das Schmelzgefäß zur Elektrolyse geschmolzener Salze von G. Hanekop[1]) ist dadurch charakterisiert, dass zwischen den Anoden- und Kathodenräumen doppelte hohle Scheidewände angebracht sind. Beispielsweise ist

[1]) D. P. 98766 vom 4. 7. 1896.

Digitized by Google

Schmelzgefäß A (Fig. 4—6) aus feuerfestem Material durch die doppelten Scheidewände b_1 b_2 b_3 b_4 in fünf Abtheilungen, drei für die Anoden und zwei für die Kathoden, getheilt. Die doppelten Scheidewände sind nicht bis zum Boden des Gefäßes geführt, sondern enden bei α, sind hier geschlossen und stehen mit den Seitenwandungen a des Schmelzgefäßes in Verbindung. Die

Fig. 4. (Schnitt E—F.)

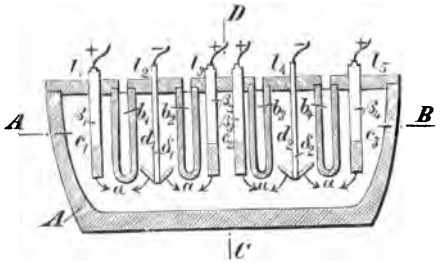


Fig. 5. (Schnitt A—B.)

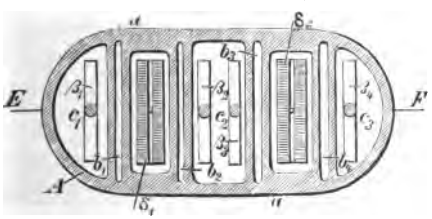
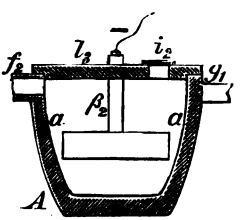


Fig. 6. (Schnitt C—D.)



einzelnen Abtheilungen sind mit Platten abgedeckt. Die Rohre f_1 f_2 f_3 dienen zum Abführen der Gase und g_1 g_2 zur Ableitung der ausgeschiedenen Metalle; diese können indessen auch mit Schöpflöffeln durch Öffnungen entsprechend herausgenommen werden. i_1 i_2 i_3 sind Öffnungen zum Eintragen der Salze. Durch die Anbringung der doppelten Scheidewände, die eine isolierende Luftschicht einschließen, wird erreicht, dass der elektrische Strom nur in der Richtung der Pfeile

Digitized by Google

um α herum von den Anoden β_1 β_2 zu den Kathoden δ_1 δ_2 wandern kann und nicht direct durch die hohlen Scheidewände hindurch, wie dieses bei einfachen, massiven Scheidewänden der Fall sein würde. Man erreicht durch die hohlen doppelten Scheidewände dasselbe, was z. B. durch U-förmige Gefäße[1]) erzielt wird, die sehr schwierig herzustellen sind, eine geringe Stabilität haben und in höheren Temperaturen bald zerspringen. Einfache massive Scheidewände[2]) werden schon nach sehr kurzer Zeit zerstört. Ein Schmelzofen mit gekühlter Brücke[3]) ist für die Elektrolyse geschmolzener Salze nicht verwendbar. Die Brücke muss sehr dickwandig sein, da sonst durch die innere Kühlung die geschmolzenen Metalle und Schlacken erstarren würden. Die zu beiden Seiten der Brücke befindlichen Pole haben einen sehr großen Abstand. Der elektrische Strom muss also eine sehr hohe Spannung haben, die bei dem Schmelzprocesse wohl angebracht ist, aber bei der Elektrolyse nur unnöthige Kosten verursachen würde. Durch Kühlung gebildete Salzkrusten sind nur eine sehr mangelhafte Isolation.

Patentanspruch: Schmelzgefäße zur Elektrolyse geschmolzener Salze, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Anoden und Kathoden doppelte, unten geschlossene, nicht bis zum Boden der Schmelzgefäße reichende Scheidewände angebracht sind, die quer durch die Schmelzgefäße hindurchgehen und mit den sich gegenüberliegenden Wandungen derselben in Verbindung stehen.

Die Elektrolyse von Zinkchlorid im Vacuum beschreibt M. Sprenger.[4])

Bei der elektrischen Destillation nehmen Siemens & Halske[5]) als obere Elektrode ein Kohlenrohr, als

[1]) Vgl. A. P. 556038. — [2]) D. P. 31089; B. 17, 41, 50 und 140. — [3]) B. 364. — [4]) D. P. 39554 vom 7. 7. 1886; vgl. a. Bd. 1, S. 103. — [5]) D. P. 100921 vom 5. 4. 1898; E. P. 11438 (1898).

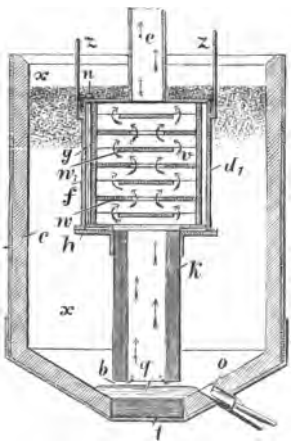
Digitized by Google

untere Elektrode einen Tiegel und wählen die Schicht des um das Kohlenrohr angehäuften zu behandelnden Materials so hoch, dass Gase die Materialschicht nicht durchdringen können und die Materialschicht selbst als Dichtung dient. Gegenüber älteren Öfen fällt dann die Dichtung des Gehäuses fort, das Material kann ohne Unterbrechung des Betriebes erneuert werden, und die im Lichtbogen gebildeten Dämpfe steigen in dem Kohlenrohr in die Höhe. Um nun die destillierten oder sublimierten Körper aufzufangen, legt man die Vorlage in den oberen Theil des Kohlenrohres selbst und hüllt das letztere in solcher Weise in das Material ein, dass in der Vorlage gerade dasjenige Temperaturintervall herrscht, das zur Condensierung des im Lichtbogen gebildeten Dampfes sich eignet. Nach den Gesetzen der Wärmeleitung nimmt nämlich die Temperatur in der Materialschicht vom Boden des Tiegels bis zur Oberfläche des Materials in gleichmäßigem Abfall ab, und es herrscht an der Oberfläche, wenn auch die Materialschicht ganz verschiedene Höhen hat, stets dieselbe Temperatur. Hat man also durch einige Versuche die Temperaturen ermittelt, die man für den Tiegelboden und die Oberfläche der Materialschicht anzunehmen hat, so ist es leicht, für eine bestimmte Länge des Kohlenrohres die Länge der Vorlage und die Höhe der Materialschicht anzugeben, bei denen die Vorlage ein bestimmtes Temperaturintervall, wie es sich für die Condensierung eines bestimmten Körpers eignet, erhält. Ist z. B. als Temperatur des Tiegelbodens 1800° C., als diejenige der Materialoberfläche 100° C. in Rechnung zu stellen, und soll die Vorlage die Temperaturen von 900° bis 500° wie für Zinkdestillation aufnehmen, so muss, wie leicht ersichtlich ist, wenn $2L$ die Länge des Rohres ist, L als

Digitized by Google

Länge der Vorlage gewählt werden und die Materialschicht die Vorlage um $^4/_5 L$ überdecken. Die Höhe der Materialschicht kann ferner auch, wenn das Rohr durch Abbrand der Kohle sich verkürzt, so verändert werden, dass sich stets der ganze Dampf in der Vorlage und kein Theil davon in dem Rohr niederschlägt. Verkürzt sich z. B. in obigem Falle das Rohr um die Hälfte, also auf L, während die Vorlage die Länge L beibehält, so lässt man die Vorlage nur bis zu $^9/_{10}$ ihrer Länge von Material bedecken; dann erhält das untere Ende der Vorlage 900°, das obere Ende dagegen etwa 100° gleich der Temperatur der Materialoberfläche. In Fig. 7 bedeuten *k* das Kohlenrohr, *h* dessen eiserne Fassung, *v* die Vorlage, *ww*¹ die Teller, zwischen denen die Dämpfe emporsteigen, und auf denen das Product sich condensiert, *g* Rohrstücke, von denen ein jedes an einem Teller befestigt ist, und die unter Einschiebung von Dichtungsringen über einander gelegt sind und einen durch die Bolzen *f* zusammengeschraubten Cylinder bilden, *e* den Abzugscanal für die übrig bleibenden Dämpfe und Gase, *zz* die Halter, an denen das aus Kohlenrohr und Vorlage bestehende System zum Zwecke der Stromregulierung gehoben und gesenkt werden kann, *x* die Materialschicht, *c* die Tiegelwand, *t* den Kohlenboden des Tiegels, in den der Strom eingeführt wird, *q* das geschmolzene Product, *o* die Abstichöffnung, *t* den Lichtbogen. Wenn die Vorlage

Fig. 7.



Digitized by Google

mit Condensationsproducten angefüllt ist, was man am Sinken des Druckes des ausströmenden Gases bemerkt, löst man die Schrauben *n*, zieht die ganze Vorlage *v* mit dem Rohr *e* heraus und setzt eine andere statt dieser ein; das Kohlenrohr *k* und der Mantel *d* bleiben hierbei im Tiegel. An der herausgenommenen Vorlage werden die Schrauben der Bolzen *f* gelöst, die Rohrstücke *g* mit den Tellern auseinander gelegt und die Condensationsproducte entfernt.

Patentanspruch: Verfahren der elektrischen Destillation, bestehend in der Anbringung einer Vorlage in dem als Elektrode dienenden Kohlenrohr eines elektrischen Ofens und der Regelung der Höhe der das Rohr umgebenden Beschickungsschicht derart, dass stets der gesammte im Lichtbogen gebildete Dampf in der Vorlage sich niederschlägt.

2. Elektrolyse von Lösungen.[1])

a) Processe mit löslichen Anoden.

α) Erze als Anoden.

Von Zinkerzen leiten nach M. Kiliani[2]) Zinkblende, edler Galmei und Kieselzinkerz nicht oder schlecht. Pelletier,[3]) der Zinkblende für einen vortrefflichen Leiter erklärt, scheint mit unreinem Material gearbeitet zu haben.

C. Luckow[4]) verwendet zur Elektrolyse conc. Lösungen (mit 20—30% Zink), die neutral oder fast neutral gehalten werden und körnige Abscheidungen ergeben. Sie können u. a. durch Elektrolyse (s. unten)

---

[1]) Einen zusammenfassenden Bericht über Zinkelektrolyse mit wässerigen Elektrolyten gibt E. Hasse, Berg-hüttenm. Z. (1895) 54, 431 und 439; vgl. a. E. Andreoli, L'El. (1896) [2] 12, 99, 138, 152. — [2]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 237. — [3]) Gilb. Ann. (1814) 46, 200. — [4]) D. P. 14256 vom 20. 4. 1880.

Digitized by Google

hergestellt werden. Als Kathoden benutzt man viereckige Metallbleche oder Platten, am besten aus Zink, oder aber auch die nachstehend beschriebenen, mit Koks gefüllten Gitterkästen oder korbartigen Behälter. Die Anoden werden aus Gemengen von zinkhaltigen Erzen, Röst- und Hüttenproducten mit Kohle oder auch aus Kohle allein hergestellt. Als Kohle nimmt man am vortheilhaftesten aschenarme, harte, dichte und gut durchgeglühte Kohle in Nussgröße und darunter. Diese Gemenge, oder auch der Koks allein, werden in viereckigen sogenannten Gitterkästen, oder in viereckigen korbartigen Behältern dicht auf einander aufgeschüttet und oben mit schweren Metallstücken, an denen die Pole befestigt werden, beschwert. Um das unter den Kathoden sich ansammelnde metallische Zink leichter aus den Fällkästen herausnehmen zu können, befinden sich unter den negativen Polen sogenannte Sammelkästen. Diese bestehen aus hölzernen, mit Blei beschwerten Rahmen von etwa 0,1 *m* Höhe und 0,4—0,5 *m* Breite. Sie sind unten mit einem starken Gewebe oder Flechtwerk überzogen und ebenfalls zum Aufziehen eingerichtet. Wendet man statt der viereckigen Fällkästen hölzerne Bottiche an, so werden die den negativen Pol bildenden Bleche passend gebogen und an einem mit dem negativen Pol des Stromerzeugers verbundenen Metallstab befestigt, der an dem inwendigen, oberen Rande des Bottichs herumläuft, während die Behälter für die Anoden aus cylinderförmigen Gitterkästen oder aus ähnlichen, korbartigen Behältern bestehen, wie die früher beim Sappieren benutzten sogenannten Wälzkörbe. Der Gang des Betriebes ist nun folgender: Nachdem die Sammelkästen an den für sie bestimmten Stellen in den Fällkasten eingesetzt sind, wird der Rahmen auf

Digitized by Google

den letzteren aufgelegt, und werden die Anoden und Kathoden eingestellt. Darauf wird die Zinklösung langsam bis zur geeigneten Höhe in die Fällkästen eingelassen und der Strom geschlossen. Sobald das an den Kathoden sich abscheidende metallische Zink anfängt, warzen- oder baumartige Ansätze zu bilden, werden die letzteren abgestossen. Der sich auf der Oberfläche der Zinklösung an den Polen abscheidende Schaum wird von Zeit zu Zeit in kleinere Behälter abgeschöpft, worin er langsam zerfließt. Hat sich eine reichliche Menge von Zink in den Sammelkästen angehäuft, so werden zuerst die Kathoden, dann die Sammelkästen aufgezogen; das darin befindliche Zink wird gewaschen und in dünnen Schichten an der Luft getrocknet. Nimmt man die Fällung des Zinks in Bottichen vor, so unterbricht man den Strom, wenn sich eine solche Menge von Zink auf deren Boden angesammelt hat, dass der Betrieb dadurch gestört wird, lässt die Lösung ab und zieht das gefällte Zink heraus. Diese Unterbrechungen des Betriebes benutzt man zweckmäßig dazu, die Zinklösung nöthigenfalls zu entsäuren und ihre frühere Concentration wieder herzustellen. Unterwirft man schwefelsaure Zinklösungen der Elektrolyse, so ist auf das Neutralhalten der Lösungen ganz besonders zu achten. Weniger nothwendig ist diese Vorsicht bei der Elektrolyse von Chlorzinklösungen, weil in diesen Lösungen selbst bei Anwendung von Anoden aus reiner Kohle nur eine geringe Menge von freier Salzsäure sich bildet. Die letztere wird in den Chloridlösungen merklich verzehrt. Um das Chlor fortzuschaffen, bezw. zu verwerten, stehen zwei Methoden zur Verfügung. Die erstere besteht in dem Einpressen von atmosphärischer Luft in die Lösung, und zwar am geeignetsten unter die Anoden, und Aufsaugen

Digitized by Google

der Gase mittels Trichterkästen, die mit Wasserglas imprägniert sind und über den Anoden stehen; die andere in der Einführung von schwefliger Säure in die Lösung. Beide Methoden dienen gleichzeitig dazu, die Wirkung der Polarisation abzuschwächen. Das an den Anoden auftretende Chlor kann auch zunächst dazu gebraucht werden, das in den Zinklösungen etwa vorkommende oder sich bildende Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, in welcher Form das Eisen leicht aus den Zinklösungen abgeschieden werden kann. Ferner ist es bei Anwendung von Anoden, die aus einem Gemenge von Kohle (Koks) mit Blende bestehen, möglich, mittels Elektrolyse von Chloridlösungen das in den Blenden enthaltene Zink aufzulösen und in metallischer Form abzuscheiden. Eine sehr passende Lösung für die Gewinnung des Zinks direct aus der Blende ist eine mäßig conc., schwach sauer gehaltene Kochsalzlösung.

Patentanspruch: Neuerungen in der Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen behufs seiner Gewinnung im großen mittels des elektrischen Stromes, und zwar unter Anwendung eines positiven Poles: 1. Aus zinkhaltigen Erzen, Röst- und Hüttenproducten, gemengt mit Kohle (Koks), und 2. aus Kohle allein.

M. Kiliani[1]) konnte von möglichst fein gepulverter Blende in Zinkvitriol-, Zinkchlorid-, Zinknitrat- und Natriumchloridlösung in der Kälte und in der Wärme in 9 Stdn. im günstigsten Falle nur 10% von der Menge zersetzen, die nach der Stromstärke hätte zersetzt sein sollen. An der Anode entwich stets massenhaft Sauerstoff oder Chlor, im Bade selbst sammelte sich freie Säure an, die das an der Kathode ausgeschiedene Zink später größtentheils wieder löste. Auch eine zuerst mehrere Stunden lang mit heißer conc. Natronlauge digerierte Blende[2])

[1]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 2 1. — [2]) Vergl. Rivot, Beudant u. Daguin, Ann. min. [5] 4, 221.

Digitized by Google

ergab bei der Elektrolyse in Kochsalzlösung kein besseres Resultat.

C. Blas und E. Miest[1]) setzen das auf etwa 5 *mm* Korngröße zerkleinerte Schwefelerz in kupfernen oder stählernen Formen einem Drucke etwa von 100 *at.* aus, erhitzen dann im Ofen auf etwa 600°, pressen nochmals und lassen schnell erkalten. Die an Eisenstangen befestigten Platten werden als Anoden in eine neutrale Metallsalzlösung, z. B. Blende in Zinknitrat, -sulfat oder -chlorid, Bleiglanz in Bleinitrat, gehängt. Als Kathoden dienen im Bade unlösliche Metallbleche. Der Abstand zwischen den möglichst großen Elektroden ist möglichst klein, nicht über 6 *cm*. Die getheerten hölzernen Fällbottiche müssen zwischen dem Boden und dem unteren Elektrodenende genügenden Platz für die fallenden Gangarten und Schwefelschlämme haben. Diese müssen fleißig entfernt werden, um die Polarisation der Anoden zu vermeiden. Die Bottiche werden parallel oder hinter einander oder gemischt geschaltet. Die Kathoden werden vor der Elektrolyse mit etwas Öl eingerieben. Um stündlich 1 *kg* Metall zu gewinnen, soll man für Zink 7, für Blei 1 und für Kupfer 3 *kg* Kohlen gebrauchen. Die Verarbeitung von 1 *t* Erz soll bei reichem Bleiglanz (80 *Pb*) 17 M., bei Zinkblende (45—50%ig) 36,8 M., bei quarzigem, unreinem Kupfererz (8,82 *Cu*) 12,15 M. kosten. Bei Bleiglanz gewinnt man außerdem 20 *kg* Blei mehr als bisher und ferner noch 100 *kg* Schwefel; bei Zinkblende 20 *kg* Zink mehr als bisher, außerdem 150 *kg* Schwefel, sowie Blei und Silber ohne Verluste; bei Kupfererzen außer reinem Kupfer Arsen und Schwefel,

[1]) Essay d'Application de l'Electrolyse. Louvain et Paris 1882; Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 378; Gén. civ. (1883) 3, 182; Rev. ind. 1883, 422; Mondes (1882) 31, 493.

Digitized by Google

der die Kosten allein trägt. Bei der Verarbeitung der Zinkblende ist von den Gangarten Eisenkies am schädlichsten. Das Eisen würde sich auflösen und als Oxyd an den Elektroden fallen. Deshalb erwärmt man die Badlösung vor der Elektrolyse mit Zinkoxyd auf etwa 60° und decantiert die klare Flüssigkeit von den gefällten Eisenoxyden. Ebenso verfährt man bei den Kupfererzen. Bei Verarbeitung bleireicher Blenden (26 *Zn*, 21,75 *Pb*, 3,50 *Cu*, 8,60 *Fe* und 406 *g Ag* in 1 *t* Erz) wird in dem Bleinitratbade der Strom so geregelt, dass er Zink nicht fällen kann. Blei, Kupfer und Silber begeben sich zur Kathode, während die Säure, die Sulfüre der Anode angreifend, die Nitrate des Kupfers, Silbers, Bleis, Zinks und Eisens regeneriert. Das Bad wird also mit Nitraten angereichert, und das Fällen des Bleis und Kupfers erfolgt nach einiger Zeit nur sehr langsam. Man hebt die Lösung heraus und entfernt Eisen. Da Blei und Kupfer zu langsam fallen, bringt man die zinkreiche, aber an anderen Metallen arme Lösung mit Zinkkörnern zusammen. Es scheiden sich Blei, Kupfer und Silber ab. Die Zinknitratlösung wird calciniert. Besser fällt man Zinkoxyd an der Kathode, indem man es continuierlich entfernt. Die elektrische Trennung des Kupfers, Bleis und Silbers ist nicht schwierig. Die Verarbeitung von 1 *t* Erz täglich kostet 9,10 M. Das Verfahren ist fast völlig identisch mit dem Marchese-Process.[1])

Geröstete Galmei oder Blende behandeln A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier[2]) in einem alkalischen, neutralen oder basischen Bade, z. B. von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Auf diese Weise kann Eisen unter directer Verwendung von Zinkerz galvanisiert werden.

[1]) Vergl. Bd. 2, S. 43. — [2]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883.

Digitized by Google

Auch die Legierung, die durch Schmelzen von silberhaltigem Blei mit Zink gewonnen wird, liefert bei der Elektrolyse in Zinksulfat- oder Ammoniumcarbonatlösung nur Zink.

Zinkoxyd oder bei Anwesenheit von Schwefel geröstetes Zinkerz, das durch geeignete Vorrichtungen möglichst fein gepulvert wurde, führt Ch. A. Burghardt [1]) durch Behandeln mit Ätzkali oder -Natron in Kalium- oder Natriumzinkat über. In die Lösung hängt er Taschen von Asbesttuch oder ähnlichem engmaschigen Gewebe. In diesen befinden sich die eisernen Anoden, außerdem sind sie mit gepulvertem Erz gefüllt, und zwar in der Weise, dass beide Seiten der Eisenplatten (Anoden) von Erzpulver umgeben sind. Man kann durch stetes Auffüllen der Taschen mit Erzpulver das Verfahren eine ziemliche Zeit lang fortdauern lassen, ohne dass man die Lösung zu erneuern braucht. Zur Gewinnung des Zinns stellt man eine Stannatlösung her, und zwar in derselben Weise wie die Zinkatlösung. Die Flüssigkeit wird bei der Elektrolyse am besten auf einer Temperatur von + 60° C. gehalten. Man kann das Zinn entweder auf Kathoden von Zinn oder auf solche von Eisen oder irgend einem anderen beliebigen Metall niederschlagen. Das Verfahren, durch Umgebung der Anoden mit Zinnerz die Lösung constant zu erhalten, lässt sich beim Zinn nicht anwenden, da der elektrische Strom ohne Einwirkung auf das Erz zu sein scheint. Als Anoden werden auch hier Platten von Eisenblech angewendet.

Patentanspruch: Das Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink oder Zinn, bestehend in dem Erhitzen eines Gemenges von Oxyd oder geröstetem Erz und Kohle mit geschmolzenem Ätznatron (bezw.

[1]) D. P. 49682 vom 22. 5. 1889; E. P. 659 vom 14. 1. 1889; vergl. a. E. P. 9886 vom 7. 7. 1888 u. E. P. 13182 vom 12. 9. 1888.

Digitized by Google

Kali), dem Auslaugen der resultierenden Masse, Niederschlagung des Metalles durch elektrolytische Zersetzung der Zinkat-, bezw. Stannatlösung und schließlich in der Wiedergewinnung des Ätznatrons aus der erschöpften Lösung zum neuen Gebrauch.

β) Verschiedene Metalle als Anoden.

Nach M. Kiliani[1]) wird eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Ammoniaklösung mit den zinkischen Materialien (präcipitierten Zinkoxyd, Galmei, Zinkasche, Zinkstaub, zinkischen Ofenbrüchen) in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen digeriert und gelangt dann, nach der Sättigung mit Zink, durch geeignete Filter in ein Reservoir, aus dem sie continuierlich in die einzelnen Elektrolysierkästen geleitet wird. Hier wird durch den elektrischen Strom ein Theil des Zinks in metallischem compacten Zustande auf der Kathode abgeschieden, während sich an der Anode eine dem abgeschiedenen Zink äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt. Die Kathoden sind Zink- oder Messing-, die Anoden Eisenbleche. Die Lauge passiert die Elektrolysierkästen in continuierlicher Circulation mit einer Geschwindigkeit, die von ihrem Zinkgehalt und der Stromdichte an den Elektroden abhängig ist. Die aus den Elektrolysierkästen abfließende Lauge wird hierauf in einem tiefer liegenden Reservoir gesammelt und durch Pumpen wieder in die mit den zinkischen Materialien gefüllten Sättigungskästen zurückgeschafft. Sämmtliche Kästen und Reservoirs sind bedeckt oder luftdicht verschlossen. Das erhaltene Zink ist bei der Anwendung größerer Stromdichten krystallinisch von weißem Glanze, bei geringeren Stromdichten mattgrau. Überschreitet die Stromdichte ein bestimmtes Maximum und Minimum, das abhängig

[1]) D. P. 29900 vom 11. 3. 1884.

Digitized by Google

ist von der Concentration und dem Zinkgehalt der Lösung, so tritt von Wasserstoffentwicklung begleitete Schwammbildung ein. Reicher Galmei, Zinkasche, Zinkstaub und zinkhaltige Ofenbrüche können nach entsprechender Zerkleinerung direct verarbeitet werden. Bei sehr armen Galmeisorten, deren Verunreinigungen zu viel Ammoniak festhalten und dem Process entziehen würden, muss das Zink unter Anwendung billigerer Extractionsmittel (z. B. Chlorcalcium nach Junghann) extrahiert und dann in Zinkoxyd übergeführt werden. Zinkvitriol- und Chlorzinklaugen jeder Concentration werden (erstere nach vorheriger Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorcalcium nach Rivière de la Souchère) mit Ätzkalk gefällt, der Niederschlag in Filterpressen von der Chlorcalciumlauge möglichst befreit und dann in der ammoniakalischen Lauge gelöst. Zinkhaltige Kiesabbrände werden chlorierend geröstet, ausgelaugt und die Lauge dem gleichen Verfahren unterworfen. Da die bei den letzteren Materialien resultierenden Zinkoxydniederschläge nie ganz von Chlorcalcium zu befreien sind, so wird sich allmählich Chlorammonium im Bade ansammeln und dies nach längerer Zeit unbrauchbar werden. Ist dieser Fall eingetreten, so wird die Lauge behufs Wiedergewinnung des Ammoniaks und Zinks einer Destillation unter Zusatz von Ätzkalk unterworfen. Es tritt jedoch dies Unbrauchbarwerden der Lauge beim Ammoniakprocess erst nach langer Zeit ein, viel später als bei Anwendung neutraler Bäder. Zinkblende muss erst in Zinkoxyd übergeführt werden. Das Ammoniakverfahren unter Anwendung von Eisenanoden soll gegenüber den früher patentierten elektrolytischen Zinkgewinnungsverfahren aus neutralen Salzen hauptsächlich folgende Vortheile bieten: 1. Der Ersatz der

Digitized by Google

Anoden aus künstlichen Kohlenplatten oder Koks durch Anoden aus gewöhnlichem Eisenblech macht das Verfahren einfacher, reinlicher und billiger. 2. Beim Ammoniakprocess ist das Auftreten von freier Säure, die nur sehr schwer und langsam neutralisiert wird, ganz ausgeschlossen, es kann die Lauge viel weiter entzinkt und die Circulation sehr verlangsamt werden, im Gegensatz zu den Sulfat- und Chloridprocessen. 3. Es kann im Ammoniakverfahren bei gegebener Polspannung der Dynamomaschine eine größere Anzahl von Bädern hinter einander geschaltet und der Ertrag im ganzen dementsprechend gesteigert werden.

Patentanspruch: Die Benutzung von Eisenanoden bei einem elektrolytischen Verfahren zur Zinkgewinnung aus ammoniakalischen Lösungen von Zink, welche frei von Schwefelsäure sind.

Das aus metallischem Zink oder Zinkoxyd bestehende Rohmaterial kann[1]) statt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat auch mit Ätznatron oder Ätzkali in Lösung gebracht und die dadurch erhaltene Lösung von Zinkoxydnatron, bezw. Zinkoxydkali unter Verwendung von Eisenanoden elektrolysiert werden.

Patentanspruch: Ersatz der im Anspruche des Hauptpatentes erwähnten „ammoniakalischen Lösungen von Zink, welche frei von Schwefelsäure sind", durch Lösungen von Zinkoxydnatron und Zinkoxydkali.

Zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende wenden G. E. Cassel und F. A. Kjellin[2]) ein elektrolytisches Bad von gewöhnlicher Construction an. Die Kathode besteht aus einer Zinkplatte, die Anode aus metallischem Eisen oder einem anderen Metalle, während die Elektroden durch eine poröse Wand von Thon oder ähnlichem Material ge-

[1]) D. P. 32864 vom 19. 8. 1884; Zus. z. D. P. 29900. — [2]) D. P. 67303 vom 18. 8. 1892; E. P. 21193 vom 22. 11. 1892.

Digitized by Google

trennt werden. Die Kathode wird von einer Lösung von Zinkvitriol umspült, die Anode dagegen wird mit Eisensulfat oder mit schwefelsaurem Oxyd desjenigen Metalles umgeben, das man als Anode anwendet. Beim Gang des Stromes durch den Elektrolyt wird Zink auf die Zinkplatte niedergeschlagen und eine äquivalente Menge Eisen aufgelöst. Die poröse Zwischenwand verhindert, dass die Flüssigkeiten sich mit einander vermischen. Der Zweck der Eisenelektrode ist ein zweifacher: einerseits soll dadurch die bei der Elektrolyse des Zinksulfats frei gewordene Säure, die sonst die Entwicklung von Sauerstoff verursachen würde, gebunden und anderseits die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden verringert werden, die sonst für die Zerlegung des Salzes erforderlich sein würde.

Patentanspruch: Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende in der Weise, dass man das durch Röstung des Erzes entstehende Zinksulfat in einem Bade elektrolysiert, dessen Kathode aus einer Zinkplatte besteht, die von der aus Eisen oder einem ähnlichen anderen Metall als Zink bestehenden Anode mittels einer porösen Zwischenwand getrennt ist, und dessen Elektrolyt an der Kathode aus Zinksulfat und an der Anode aus dem schwefelsauren Oxyd des Anodenmetalles besteht.

Zinkische Bleiglanze röstet E. A. Ashcroft[1]) oxydierend, um das Zinksulfid in basisches Sulfat und Oxyd überzuführen. Das Röstproduct wird mit Ferrisalzlösungen, denen auch Chloride oder Sulfate der Alkalien oder des Magnesiums beigemischt sein können, ausgelaugt. Es bildet sich dabei z. B. Zinkchlorid, Eisenhydroxyd und Bleisulfat. Die reine zinkische Lauge fließt durch die Anodenräume zweier Reihen mit Anoden

[1]) A. P. 546873 vom 24. 9. 1895; E. P. 13850 vom 18. 7. 1894 und 13534 vom 13. 7. 1895.

Digitized by Google

aus schwammigem Eisen versehener Gefäße, wobei Eisen, und zwar fast ausschließlich als Ferrosalz in Lösung geht, und dann durch eine dritte Reihe von Zellen, die unlösliche Anoden enthalten. In diesen wird Ferrisalz gebildet, das wieder zum Auslaugen Verwendung findet. In allen Gefäßen sind die gleichnamigen Elektroden parallell, die ganze Reihe der Elektrolysatoren ist aber hinter einander geschaltet. Zum theilweisen Ersatz der Eisenanoden können [1]) solche aus Eisen oder Kupfersteinen dienen. Werden die so erhaltenen Lösungen mit Diaphragma zwischen Anoden aus Kohle und Kathoden aus Kupfer elektrolysirt, so fällt Kupfer aus und alle Eisenverbindungen gehen in Ferrisalze über. Die elektrolysierte Flüssigkeit kann also wieder zum Auslaugen der Zinkerze verwendet werden. Besser ist aber der Gebrauch löslicher Eisenanoden, da dann die entstehende elektromotorische Kraft für die Zinkfällung nutzbar gemacht werden kann. Man kann auch [2]) nur Kohlenanoden gebrauchen. Die ganz oder fast von Eisen freie Zinklösung circuliert erst durch die Kathodenabtheilungen, wird dann mit Ferrochlorid- oder -sulfatlösung vermischt in den Anodenräumen oxydiert, zum Theil über Eisenschnitzel geleitet und in die Anodenzellen zurückgeführt.

Damit das Zink nicht schwammig fällt, sind vortheilhaft [3]) Oxydsalze zugegen. Aus dem sulfathaltigen Röstgute wird durch Erhitzen mit Kohle auf 650° Zinkoxyd dargestellt und dieses in der vorher erhaltenen Lauge durch Erwärmen gelöst. Weitere Mengen können bei continuierlichem Betriebe eingetragen werden. Wenn

---

[1]) E. P. 14783 vom 3. 8. 1895; F. P. 258159. — [2]) E. P. 7532 (1897). — [3]) E. P. 11076 vom 21. 5. 1896.

Digitized by Google

Bleiglanz zugegen oder die Blende sonstwie unrein ist, werden in der Leitung der Laugen nach den Elektrolysiergefäßen Absetzbehälter angebracht. Aus Broken-Hill-Erzen sollte man[1]) nur 50—75% des Zinks elektrolytisch darstellen und den Rest durch Zinkoxydzusatz gewinnen. Um Schwammbildung zu vermeiden, müssen Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon und Arsen vorher entfernt werden. Ferner wird die Lösung vor der Elektrolyse oxydiert, am billigsten durch Circulation. Organische Stoffe, Fette, Zucker u. s. w. sind äußerst sorgfältig zu vermeiden. Man erhält durch 1 A.-Stde. 1 *g* Zink aus der Lösung, die 120 *g* Zink als Sulfat in 1 *l* enthält. Die Spannung beträgt 1 *V.* für 20 *A.* und 40 *qdm* Oberfläche. Die Gesammtkosten für 1 *t* betragen 108 M. gegen 123 M. beim Oxydverfahren und 112 M. bei dem combinierten elektrolytischen und Oxydverfahren.

Die Durchführbarkeit des Ashcroft'schen Verfahrens wollten Moulton, Stalmann und Swinburne[2]) auf einer Versuchsanlage in Grays (Essex) erwiesen haben. Es wurde dann[3]) im März 1897 eine Anlage mit 1500 Pf. in Cockle Creek (Neu-Süd-Wales) von der über 21½ Mill. M. verfügenden Sulphide Corporation zur Verarbeitung von Broken-Hill-Erzen gebaut, auf der aber mit dem Processe sehr trübe Erfahrungen gemacht wurden.[4]) Der zweite unglückliche Versuch kostete allein 5 Mill. M. Von dem ursprünglichen Verfahren kam man allmählich zu dem nicht gerade sehr neuen

---

[1]) Institution Min. a. Metall. 22. 6. 1898; Chem.-Z. (1898) 22, 544; El. (1898) 41, 554; vergl. E. Andreoli, Ecl. él. (1896) 7, 303, 508, 590. — [2]) Vergl. a. El. (1896) 37, 696. — [3]) Vergl. R. Threlfall, Elektroch. Z. (1897) 4, 189; s. ferner: Engng. 21. 1. 1898; Ecl. él. (1898) 14, 344. — [4]) El. (1898) 41, 419 u. 545; vergl. a. E. A. Ashcroft, El. 1898) 41, 554.

Digitized by Google

Laugen mit Schwefelsäure. Der hauptsächlichste Mangel des Ashcroft-Processes war nach A. E. Savage[1]) der, dass Zinkschwamm gebildet wurde. Alle Versuche, die Rückstände in den Laugegefäßen in feuchtem Zustande zu schmelzen, schlugen fehl. H. H. Schlapp hält das Verfahren nach durchgreifenden Verbesserungen, die ihm allerdings kaum etwas von seinem ursprünglichen Charakter lassen würden, für technisch ausführbar, während A. Raht es glatt verwirft. Nach W. R. Ingalls[2]) zeigte es sich, dass sich nur 50—75% Zink niederschlugen, und die rückständige Lauge nicht oft genug gebraucht werden konnte, da sich in ihr zu viel Mangan anhäufte. Durch die verhältnismäßig große Menge Säure ging außerdem viel Eisen in Lösung. Nach dem Rösten konnten nur 87,8% des thatsächlich in den Erzen vorhandenen Zinks ausgelaugt werden, und nur 70,24% verließen die Filterpresse, da infolge der beim Laugen entstandenen gelatinösen Kieselsäure das Auswaschen schwierig war. Die Elektrolyse von Zinksulfat soll überhaupt da nicht ökonomisch sein können, wo nur Kohle zur Verfügung steht.

C. Hoepfner[3]) will Sulfat- oder Sulfitlösungen auf indirectem Wege zur Elektrolyse bringen, lösliche Anoden verwenden, die *E* um 1,5—2 *V.* erniedrigen und wertvolle oder leicht zu Metall regenerierbare Oxydationsproducte (wie Bleisulfat oder -sulfit) liefern, und trotzdem eine Verunreinigung des Metallniederschlages an den Kathoden durch Anodenproducte vermeiden, die unlöslich werden müssen, ehe sie zu den Kathoden gelangen. Er elektrolysiert zu dem Zwecke Zinkchloridlösung in einem Bade mit geeigneten Membranen mit

[1]) Eng. Min. J. (1898) 64, 721. — [2]) Eng. Min. J. (1898) 66, 488. — [3]) D. P. 101177 vom 19. 6. 1895.

Digitized by Google

Anoden, die aus Blei oder Bleilegierungen oder Schwefelblei bestehen. Anoden und Kathoden werden von erwärmter Zinkchloridlösung umspült. Damit das an den Anoden entstehende Bleichlorid nicht zu den Kathoden diffundiert, lässt man zu diesen Zinksulfat- oder -sulfitlösung oder eine beliebige gemischte Lösung fließen, die mit Blei ein unlösliches Salz bildet. Ihr Zufluss wird so reguliert, dass möglichst ebenso viel Zinksulfat zuströmt, als Blei in äquivalenter Menge an den Anoden gelöst wird. Die von den Anoden abfließende bleichloridhaltige Zinkchloridlauge mischt sich außerhalb des Bades mit der von den Kathoden abfließenden sulfathaltigen Zinkchloridlauge, wobei eine Umsetzung zwischen Bleichlorid und Zinksulfat erfolgt. Das regenerierte Zinkchlorid fließt von neuem im erwärmten Zustande zu den Anoden, bezw. mit Zinksulfat versetzt zu den Kathoden. Statt des Zinkchlorids können von vornherein beliebige andere Salze an den Anoden zur Verwendung kommen, in denen das Anodenmaterial löslich ist, z. B. Nitrate oder Acetate. Auch kann die Ausfällung des darin gelösten Anodenmaterials in ganz beliebiger Weise innerhalb oder außerhalb der Zellen geschehen. Sulfatlösungen können auch durch andere dem Zwecke entsprechende Stoffe ersetzt werden (z. B. Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Chromate, Phosphate oder beliebige Sulfite oder Sulfide), die gelöst oder suspendiert sind. Ebenso wie Zinksulfat können alle anderen Metallsulfate und -sulfite (wie des Kupfers, des Nickels, Mangans und Eisens) zur Elektrolyse gebracht werden. In diesem Falle kann Eisen mit $E = 0{,}5$ *V.* ausgeschieden werden, d. h. 1 *el. Pf.* würde in 1 Stde. $743 \times 2 = 1486\,g$, in 24 Stdn. also 35 *kg* Eisen abscheiden. Ebenso wie die Alkalisulfate (?) können auch andere Salze, die unter

Digitized by Google

Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Verbindungen eine Abscheidung des Bleis ganz oder theilweise ermöglichen, in analoger Weise elektrolysiert werden, sogar Chloride. Das dann durch Abkühlung abgeschiedene Bleichlorid kann durch Sulfate (Zinksulfat, Glaubersalz, Gips) oder durch Carbonate oder Oxyde (Zinkoxyd, Ätzkalk) zersetzt werden. Das sich bildende Calciumchlorid kann zur Extraction von Metallen aus Erzen etc. dienen. Blei ist sehr geeignet für den vorliegenden Zweck. Bei seiner Verwendung genügen indirect 6 *kg* Kohle, um in 24 Stdn. 1 *el. Pf.* zu ersparen, bezw. zu erzeugen, während 1 *el. Pf.* in Dampfmaschinen bisher 24 *kg* Kohle erfordert. Weniger vortheilhaft können z. B. Kupfer, Arsen, Wismuth, Antimon, Quecksilber und Zinn gebraucht werden. Sehr empfehlenswert ist bei dem Verfahren die Anwendung bewegter, z. B. rotierender oder oscillierender Kathoden. Man erreicht dadurch eine theoretisch und chemisch gleichmäßige Mischung der Kathodenlauge, einen trotz der löslichen Anoden gleichmäßigen Metallniederschlag und die Möglichkeit der Verwendung einer sehr großen Stromdichte.

Patentansprüche: 1. Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere von Zink, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode ein anderes als das zu gewinnende Metall dient, dass das Anodenmetall in der Anodenlauge gelöst und im Anodenraum oder außerhalb desselben durch eine Lösung oder suspendierte Verbindung des zu gewinnenden Metalles in solcher Weise gefällt wird, dass dabei der Elektrolyt der Kathode gewonnen wird. 2. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1., darin bestehend, dass bei der Zinkgewinnung die Anode aus Blei und der Elektrolyt an beiden Elektroden aus Zinkchlorid oder -acetat besteht, und dass das Blei durch Zinksulfat oder andere Zinkverbindungen gefällt wird.

Man kann auch [1]) nach dieser Methode im Schmelzflusse arbeiten, z. B. geschmolzenes Kochsalz unter Ver-

[1]) E. P. 17745 vom 23. 9. 1895.

Digitized by Google

wendung von Anoden aus geschmolzenem Blei zerlegen, wobei zwischen Anode und Kathode stets eine Schicht geschmolzenen unzersetzten Kochsalzes gehalten wird.

Die Frage der elektrolytischen Gewinnung des Zinks direct aus den Erzen will der Erfinder [1]) damit gelöst haben. Es sollen Zinkerze mit 6—8% Metall, die für den Destillationsprocess wertlos sind, verarbeitet werden können. Bleigehalt ist unschädlich. Das erhaltene Zink ist fast chemisch rein. Gold, Silber und Kupfer können als Nebenproducte gewonnen werden. Der gleichzeitig erzeugte Chlorkalk vermag den größten Theil der Arbeitskosten zu decken. Ist einmal für ihn kein Absatz mehr vorhanden, so wird das Chlor zur Lösung von neuem Erz verwendet, wodurch gleichzeitig die Polspannung von 3—4 auf 1,0—1,2 *V.* herabgesetzt wird. Es sollen dann mit 1 *Pf.* täglich bis zu 16 *kg* Zink aus seiner Lösung hergestellt werden können, d. h. mit 1 *kg* Kohle 0,75—1 *kg* Zink, während bei der Destillation für 1 *kg* Zink 5—6 *kg* Kohle verbraucht werden. Das Siemens'sche Eisensulfatverfahren und der Gebrauch von Eisenanoden wurden vergebens versucht, da der Eisengehalt der Lauge störend wirkt. Sulfatlösungen mit Bleianoden oder Zinkoxydnatronlösungen mit Eisenanoden zu zersetzen, ist wegen der hohen Polspannung zu theuer; außerdem löst sich etwas Anodenmetall.

Mit Hoepfner ist W. Borchers [2]) der Ansicht, dass die Verarbeitung armer Zinkerze durch Rösten, Laugerei und Elektrolyse trotz der Misserfolge in Duisburg und Fürfurth praktisch und besonders auch ökonomisch durchführbar sei. Bei reichen Erzen dürfen die Verluste (abgesehen von den 10—20% bei der Auf-

[1]) Elektrot. Z. (1898) 19, 732. — [2]) Z. Elektroch. (1899) 5, 406.

Digitized by Google

bereitung) nach dem bisherigen Verfahren kaum höher als zu 10% angenommen werden. Diese Zahl wird aber auch bei der Laugerei für die elektrolytische Verarbeitung durchweg erreicht und vielfach überschritten.

Nach W. Hentschel und P. W. Hofmann [1]) erhält man aus Chlorzinklösung unter Anwendung löslicher Eisenanoden [2]) eisenfreies Zink, wenn man die Elektrolyse in zwei getrennten Bädern vornimmt, von denen das erste mit der Eisenanode unter Benutzung des in der zweiten Fällungszelle entwickelten Chlorgases auf eine Spannungsdepression hinwirkt. In der Lösungszelle taucht die Eisenanode in Eisenchlorürlösung, eine geformte Kohle als Kathode in ein Gemenge von Chlorür und Chlorid. In der Fällungszelle arbeitet eine indifferente Kohlenanode in abgetrenntem Raum unter geringem Minusdruck neben der metallischen Kathode; beide tauchen in Chlorzinklösung. Das an der Anode der Fällungszelle entweichende Chlor wird entweder direct in den Kathodenraum der Lösungszelle geleitet oder besser in einen Koksthurm, wo es von der circulierenden Eisenchlorürlösung absorbiert wird. Diese wird aus dem Anodenraum der Lösungszelle nach Bedarf emporgehoben, um dem Chlorstrome entgegen in den Kathodenraum derselben Zelle zu gelangen und hier depolarisierend zu wirken. Der Strom geht an das Eisen der vorgespannten Lösungszelle, durch diese zur Kohle, von hier zur indifferenten Anode der Fällungszelle und durch diese zur Stromquelle zurück, die aus einer einzelnen Accumulatorzelle bestehen kann. Die gewonnene Eisenchlorürlösung kann zum Aufschließen der zinkhaltigen Rohstoffe dienen.

---

[1]) D. P. 104110 vom 2. 11. 1898. — [2]) D. P. 67303; vergl. S. 32.

Digitized by Google

Patentanspruch: Elektrolytische Gewinnung von Zink aus chlor- und zinkhaltigen Laugen, dadurch gekennzeichnet, dass der mit unlöslicher Anode arbeitenden Fällungszelle eine Zelle mit Eisenanode vorgeschaltet ist, in deren Kathodenraum das in der Fällungszelle entwickelte Chlor geleitet wird.

γ) Zinklegierungen als Anoden.

Bei der Zinkraffination gebraucht man nach Richards[1]) $D_{qm} = 100\,A.$ und $E = 1{,}3\,V.$

Um den Zinkschaum, der bei der Entsilberung des Werkbleis durch Zink fällt und eine Legierung oder ein Gemenge von etwa 90% Blei, 8—10% Zink und 0,5—2% Silber ist, von seinem Zinkgehalt zu befreien und ihn dadurch zur weiteren Verarbeitung durch Abtreiben geeignet zu machen, will ihn das Königliche Hüttenamt in Friedrichhütte[2]) in fein gekörntem Zustande in einem aus Holz oder einem anderen nicht leitenden Material hergestellten Gefäß auf dem mit einem als Anode dienenden Bleiblech bedeckten Boden ausbreiten. Das Gefäß wird darauf mit dem aus Zinkvitriollösung bestehenden Elektrolyt so weit wie nöthig angefüllt, und dem Zinkschaum als Kathode ein ebenfalls horizontales Zinkblech in geeigneter Entfernung gegenüber gehängt. Das Ausfallen auf der einen Seite, das Wiederauflösen auf der anderen geht so lange vor sich, bis ein so großer Bruchtheil aus dem Schaum entfernt ist, dass der Rest, etwa die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes, durch das Übermaß des Bleis umhüllt und dadurch vor der Auflösung geschützt ist. In diesem Augenblick wird die Arbeit unterbrochen. Der Zinkschaum wird herausgenommen, ausgewaschen und getrocknet und darauf einem Saigerprocess unterworfen. Durch das Saigern

[1]) El. World (1895) 25, 641. — [2]) D. P. 33589 v. 13. 5. 1885.

Digitized by Google

scheidet sich das Blei in einen von Zink hinreichend befreiten, leicht schmelzbaren Theil, der vertrieben wird, und in einen zinkreichen, der seine feinkörnige Beschaffenheit bewahrt. Letzterer, dessen Zusammensetzung der des ursprünglichen Zinkschaums annähernd gleich ist, wird von neuem genau demselben Verfahren unterworfen: er wird elektrolytisch von einem Theil seines Zinks befreit und wiederum gesaigert. Durch das Saigern erhält man wieder Reichblei, das ebenfalls zum Treibprocess gelangt, und feinkörnigen, unverändert gebliebenen Zinkschaum, der wieder elektrolytisch entzinkt wird. In dieser Weise wechseln Elektrolyse und Saigerung fortwährend mit einander ab, wobei jedesmal die erstere einen Theil des Zinks, die letztere einen Theil des Bleis und Silbers in verwendbarer Form liefert, während der Rest der drei Metalle wesentlich unverändert bleibt und derselben Behandlung wieder unterworfen wird.

Patentanspruch: Verfahren der elektrolytischen Verarbeitung des bei der Werkbleientsilberung fallenden silberreichen Zinkschaums unter Benutzung von Zinksulfatlösung ohne Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisulfaten als Elektrolyt, bestehend in 1. der abwechselnden Elektrolyse und Saigerung, 2. der Anwendung feinkörnigen Materials auf horizontaler Unterlage als Anode, 3. der Anwendung von untergelegten Bleiplatten als Zuführungsmittel des Stromes in den als Anode dienenden Zinkschaum.

Bei der elektrolytischen Scheidung des nach dem Rössler-Edelmann-Verfahren unter Aluminiumzusatz gewonnenen Schaums ist die Friedrichhütter Versuchsanlage nach E. Hasse[1]) jetzt so weit gelangt, sehr reines zusammenhängendes Zink darzustellen, das Silber leicht

[1]) Z. Berg-Hütten-Salinenw. (1897) 45, 322. Vgl. über frühere Versuche B. Rösing, Inaug. Diss. Leipz. 1886; Dingl. (1887) 263, 93; Festschrift zur 100jährigen Jubelfeier, Berlin.

Digitized by Google

zu gewinnen und mit Nutzen zu arbeiten. Die Dynamomaschine liefert mit 8 *Pf.* 320 *A.* und 15 *V.* Als Bäder dienen viereckige, 75 *cm* lange, 60 *cm* breite und 70 *cm* tiefe Gefäße aus 25 *mm* starkem Kiefernholz, die mit 2 *mm*-Bleiblech ausgeschlagen sind. Dieses ist mit dünnen Brettern verkleidet. An der oberen Kopfseite ist die Verkleidung zum Einlaufe des Elektrolyten 1 *cm* von der Wandung entfernt. Unten lässt der Einsatz einen 15 *cm* hohen Sammelraum für die Anodenschlämme frei. Die acht Bäder sind in zwei Batterien terrassenförmig aufgestellt. Am unteren Ende jeder Batterie fließt der Elektrolyt zur Reinigung von schädlichen Metallen, die er in den Bädern aufgenommen hat, in dünnem Strome über eine Treppe, wodurch er mit Luft in sehr innige Berührung kommt. Auf den Stufen der Treppen liegen Zinkblechabfälle, in flachen Bassins auf dem oberen und unteren Absatze befindet sich etwas Zinkoxyd. Zur Vermeidung von Schwammbildung dürfen namentlich Eisen, Kupfer und Arsen nicht im Elektrolyten gelöst sein; kleine Mengen suspendierter Metalle (z. B. von Eisen) schaden wenig oder gar nicht. Nachdem die Laugen in einem Sumpfe und, wenn nöthig, noch in einer Filterpresse die ausgefällten Bestandtheile abgesetzt haben, werden sie in einen Hochbehälter gepumpt. In diesem können sie durch Dampf erwärmt oder durch Wasser gekühlt werden, ehe sie von neuem in die Bäder gelangen. Aus der Legierung, die neben 78—81% Zink 6—11% Silber, 6—8% Kupfer, 2—3% Blei, wenig Nickel, Kobalt, Aluminium, Eisen und Cadmium, sowie Spuren von Wismuth, Arsen und Antimon enthält, werden 1 *cm* dicke und 20—30 *kg* schwere Anodenplatten gegossen. Die Kathoden sind dünne Häute von Elektrolytzink. Sie werden auf Mutterblechen aus gewöhnlichem Walz-

Digitized by Google

zink erzeugt, die mit einem Rahmen aus geschlitzten Holzleisten umgeben sind, um das Herumwachsen des Niederschlages um die Kanten zu verhindern und ein leichtes Abziehen der Kathoden zu ermöglichen. Jedes Bad nimmt in je 5 *cm* Abstand sechs Anoden und fünf Kathoden auf. Als Elektrolyt dient eine 15—20° warme Zinkvitriollösung vom spec. Gew. 1,14—1,16, die neutral oder schwach basisch ist. $D_{K,\,qm} = 80—90\,A.$; aber auch 30 *A.* liefern einwandfreies Zink. $E = 1{,}25—1{,}45\,V.$ Die Schlämme werden mit rohem Zinkvitriol in Fortschaufelungsöfen auf Rothglut erhitzt. Aus dem in hölzernen Bottichen ausgelaugten Silbersulfat wird das Metall durch Eisenabfälle niedergeschlagen. Nach der Entsilberung erfolgt Entkupferung mit verdünnter Schwefelsäure.

Watt[1]) will Zink elektrolytisch für 6,15 Mark pro 1 *t* raffinieren und aus Galmei Zink gewinnen. Der erstere Gedanke ist nicht ökonomisch.

Bei der Gewinnung des Zinks aus Alkalizinkatlösungen unter Verwendung von Anoden aus unreinem Zink presst C. A. Burghardt[2]) den Theil des Zink der pulverig niedergeschlagen wird, in Blöcke und bringt ihn in geschmolzenes Zink.

Zur Gewinnung des Zinks aus den Erzen oder zur Raffination des unreinen Metalles nimmt A. Watt[3]) als Elektrolyt eine Pflanzensäure, besonders Essigsäure, oder deren Zinksalz. Damit das Bad nicht zu sauer werde, hält man den Elektrolyten in ständiger Circulation. Blei wird[4]) durch Schwefelsäure entfernt, die beim Laugen oder nachher zugesetzt wird oder bei der Raffi-

[1]) El. Rev. (1887) 20, 579. — [2]) E. P. 18440 vom 18. 12. 1888. — [3]) E. P. 6294 vom 29. 4. 1887. — [4]) E. P. 3369 vom 5. 3. 1888; A. P. 459556; vgl. El. Eng. (1891) 8, 427 und 474.

Digitized by Google

nation als Zinksulfat im Elektrolyten enthalten ist. Bei dem Verfahren wird[1]) Wasserstoffentwicklung vermieden und das Zink compact erhalten. Die Versuche der Gülcher Comp. in London verliefen angeblich gut.

R. P. Herrmann[2]) verwandelt das schwefelsaure Zinkoxyd in ein Doppelsalz mit Hilfe eines schwefelsauren Alkalis oder Erdalkalis.

Patentanspruch: Verfahren, Zink auf elektrolytischem Wege in regulinischer Form aus verdünnten schwefelsauren Zinkoxydlösungen mit Hilfe eines Zusatzes von schwefelsauren Alkalien oder Erdalkalien, und zwar von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Ammonium, schwefelsaurem Strontium, schwefelsaurem Magnesium, schwefelsaurem Aluminium, welche einzeln oder auch in Mischungen untereinander angewendet werden, abzuscheiden.

Das Verfahren ist auch[3]) anwendbar auf die aus Erzen durch Säuren erhaltenen Laugen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Zink aus mit Säuren behandelten Erzen auf elektrolytischem Wege nach vorheriger Umwandlung des gelösten Zinks in alkalische und erdalkalische Doppelsalze.

Während bei den beiden eben erwähnten Vorschlägen unlösliche Anoden in Anwendung kamen, kann man auch[4]) lösliche gebrauchen. Das im Handel vorkommende neue oder auch schon gebrauchte unreine Zink wird zu Platten geschmolzen. Zinkbleche aus chemisch reinem Zink werden als Kathoden benutzt.

Patentanspruch: Bei dem durch das Patent Nr. 24682 geschützten Verfahren der elektrolytischen Zinkgewinnung anstatt der dort vorausgesetzten unangreifbaren Anoden die Benutzung von Zinkanoden, welche aus unreinem Zink, wie solches im Handel vorkommt, durch Umschmelzen hergestellt werden.

---

[1]) Lum. él. (1888) 27, 633; vgl. El. (1887/88) 20, 499. — [2]) D. P. 24682 vom 24. 3. 1883. — [3]) D. P. 26091 vom 26. 6. 1883; Zus. z. D. P. 24682. — [4]) D. P. 33107 vom 14. 9. 1884; Zus. z. D. P. 24682.

Digitized by Google

Aus einer Zinkvitriollösung, der eine äquivalente Menge Ammoniumsulfat zugefügt ist, kann man wohl gleichmäßigere Beschläge erhalten als aus der Zinkvitriollösung allein. Dieser geringe Vortheil wird aber nach M. Kiliani[1]) im Großbetriebe mehr als compensiert durch die Raumersparnis oder bei gegebenen Poloberflächen durch den Mehrertrag an Zink aus der reinen Zinkvitriollösung. Außerdem ist der Widerstand einer gesättigten Zinkvitriollösung wegen der größeren Löslichkeit bedeutend geringer als der einer gesättigten Doppelsalzlösung.

G. Nahnsen[2]) hat gefunden, dass bei Anwendung von $^1/_2$ *qdm* großen Kathoden der Zinkniederschlag schon bei $D_{qm} = 150\,A.$ fest und gut ist und bei $50 \times 100\,cm$ großen Flächen und 21° schon bei $D_{qdm} = 75\,A.$ Dies ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass bei kleineren Kathoden der Einfluss, den die größere Stromdichte an den Rändern auf die Gesammt-Stromdichte hat, mehr hervortritt. Den Einfluss der Stromdichte und Temperatur auf den Niederschlag zeigt folgende Tabelle:

Amp/qm	+ 0,97°	+ 10,68°	+ 20,72°	+ 30,47°
9,99	fest	schwammig	schwammig	—
49,22	„	beginnend schwammig	„	—
98,26	„	fest	beginnend schwammig	schwammig
146,40	—	„	fest	beginnend schwammig
195,80	—	„	„	fest

[1]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 252. — [2]) Berg-hüttenm. Z. (1891) 50, 393.

Digitized by Google

Als Elektrolyt diente Zinksulfatlösung mit 10, 20, 30, 40, 50 und 60% $ZnSO_4 + 7\,aq.$ Die 35 *mm* von einander entfernten Elektroden bestanden aus Zink und hochglanzpoliertem, hinten lackiertem Messing. Fläche 0,8 *qdm*. Die Schwammbildung wird durch Zinkoxyd bewirkt. Der gleichzeitig auftretende Wasserstoff ist secundärer Natur, während primärer die Form des ausfallenden Metalls nicht beeinträchtigt. Bei anderen Zinksalzen bestehen gleichartige Beziehungen zwischen Temperatur und Stromdichte. Die Grenzwerte sind aber andere. So gab eine Nitratlösung mittlerer Concentration bei $D_{qm} = 100\,A.$ noch bei 0° Wasserstoffentwicklung, aber nicht mehr bei — 12°. Im Großbetriebe empfiehlt es [1]) sich, mit $D_{qm} = 50\,A.$ und darunter zu arbeiten und den Elektrolyten dauernd und gleichmäßig kühl zu erhalten. Dies geschieht durch Wasser oder durch eine Kältemaschine. Mit ihrer Hilfe kann man viel gleichmäßiger ein und dieselbe Temperatur einhalten. Die Betriebskosten sind sehr gering. Eine Kältemaschine muss verwendet werden, wenn D_{qm} unter $50\,A.$ liegt. Sind an den Anoden noch andere Metalle (Kupfer, Silber, Blei etc.) mit dem Zink legiert, so löst sich das Zink vor den übrigen, die in den Schlamm übergehen. In der Praxis findet aber die Scheidung nicht so glatt statt. Sie ist in weitestgehendem Maße von der Anodenstromdichte abhängig, die ihrerseits durch das Legierungsverhältnis und die physikalische Beschaffenheit der Anoden bedingt wird und in jedem einzelnen Falle experimentell festzustellen ist. Sie wird sehr selten über $D_{qm} = 50\,A.$ betragen können, wobei durch Kältemaschinen gekühlte Elektrolyte verwendet werden

[1]) D. P. 56700 vom 20. 6. 1890.

Digitized by Google

müssen. Diese sind auch erforderlich bei der Verarbeitung von Zinkschwamm, der selten mehr als 20% Zink enthält und dieselben oder noch geringere Stromdichten als die Kupferraffination erfordert.

Patentanspruch: Das in dem Patent Nr. 46753 geschützte Verfahren dahin erweitert, dass die Abkühlung sich auch auf zinksalzhaltige Elektrolyten erstreckt, dergestalt, dass die zur Zersetzung gelangenden zinksalzhaltigen Laugen nach Maßgabe der zu wählenden Stromdichten abgekühlt werden und die Einwirkung des elektrischen Stromes bei künstlich niedrig gehaltener Temperatur erfolgt.

Später will G. G. Nahnsen[1]) auf andere vortheilhaftere Weise an elektrischer Arbeit sparen. Die von Herrmann in Vorschlag gebrachten Zinkalkalisulfatdoppelsalze lassen bekanntlich niedrigere Stromdichten zu als die einfachen Zinksalze. Das Zink ist aber in diesen Doppelsalzen ein Bestandtheil des Anions und wandert als solches mit $2\,SO^4$ Molecülen zur Anode; das an der Kathode gefällte Zink wird durch secundären Process reduciert. Diese Eigenthümlichkeit des Doppelsalzes hat praktisch sehr unangenehme Folgen, die einen glatten Verlauf der Elektrolyse in den Bädern fast zur Unmöglichkeit machen. Arbeitet man behufs Metallscheidung oder Raffinierung mit löslicher Anode, so bildet sich schon bei sehr geringen Stromdichten an der Anode festes Salz, das schließlich den Stromdurchgang gänzlich hindert. Bei $D_{A,\,qm} = 500\,A.$ tritt bei einfacher Zinksulfatlauge von 30° B. noch keine Krystallisation ein, bei einer concentrierten Zinkammoniumsulfatlauge schon bei $D_{A,\,qm} = 75\,A.$ Dieser Vorgang wird dadurch bedingt, dass bei letzterem Salz zwei Äquivalente Zinkvitriol an der Anode auftreten. Bei unlöslicher Anode werden die

[1]) D. P. 71155 vom 13. 11. 1891; E. P. 2913 vom 15. 2. 1892 F. P. 219322 vom 11. 2. 1892.

Digitized by Google

Verhältnisse noch complicierter. Elektrolysiert man Zinksulfat allein, so wird dieses in Zn und SO_4 gespalten, welch letzteres mit dem Wasser unter Sauerstoffabgabe Schwefelsäure bildet; diese, specifisch leichter als Zinkvitriol, steigt in die Höhe. Ein Alkalidoppelsalz, z. B. Kaliumzinksulfat wird elektrolytisch unter gewöhnlichen Umständen in K und $ZnSO_4$. SO_4 zerlegt, sodass auch bei unlöslicher Anode eine Anhäufung von Zinkvitriol an dieser statthat, der die entstehende freie Säure mit zu Boden zieht. Die geringsten Concentrationsänderungen, von denen im hohen Grade die Eigenschaft des Zinks, bald dem Anion, bald dem Kation anzugehören, abhängig ist, beeinflussen diesen Process, sodass das praktische Resultat des Vorganges das ist, dass ein Theil der entstehenden Säure nach oben, der überwiegend größere Theil nach unten geht. Hiergegen hilft auf die Dauer keine noch so vorzüglich geleitete Circulation. Durch Verdünnung ist wohl Abhilfe zu schaffen, aber nur allzu sehr auf Kosten der Leitfähigkeit.

Erfinder hat durch Versuche festgestellt, dass in demselben Maße wie die Verdünnung, so auch die Temperatur das Spaltungsverhältnis der Alkalizinksulfatdoppelsalze beeinflusst. Für die Praxis empfiehlt sich eine Temperatur von 50—60° C.; denn bei dieser erfolgt die Spaltung mit unbedingter Sicherheit wie bei den einfachen Salzen, sodass sämmtliche freie Schwefelsäure, wie bei diesen, nach oben steigt. Die einfachen Verhältnisse, die die Zersetzung von Zinkvitriol allein für die Circulation bietet, sofern an der Kathode sowohl durch aus der Lösung gefälltes Zink — wie an der Anode durch entstehende freie Schwefelsäure ohne Zinkvitriolanhäufung — eine Verdünnung eintritt, sind damit auch für die Alkalizinksulfatdoppelsalze hergestellt; man kann

Digitized by Google

elektrochemisch bei dieser hohen Temperatur überhaupt gar nicht mehr von einem Doppelsalz reden. Trotzdem sind die Verhältnisse der Kathodenstromdichten zum Zinkniederschlage unverändert geblieben, sodass augenscheinlich überhaupt nicht der Doppelsalzcharakter des Elektrolyten die Vorbedingung für die Anwendung niedriger Stromdichte ist, sondern nur die theilweise oder vollständige secundäre Reduction des Zinks durch das primäre Alkali. Außerdem wurde noch der Gehalt des Elektrolyten an Zink, bezw. Zinksulfat soweit vermindert, dass je nach der erforderlichen Stromdichte 45—90 *g* Zinksulfat ($Zn\,SO_4 + 7\,H_2\,O$) im Liter enthalten sind. Diese Lösung wird dann so sehr mit Alkalisulfat angereichert, als bei der anzuwendenden, bezw. aus praktischen Gründen bei einer um ca. 10° niedrigeren Temperatur sich löst. Der Elektrolyt enthält je nach der Stromdichte 45 – 90 *g* Zinksulfat und 300—150 *g* Alkalisulfat und wird, wie oben gesagt, bei einer Temperatur von etwa 60° gebraucht. Auch in chemischer Hinsicht kann somit von einem Doppelsalz nicht mehr die Rede sein. Die durch diesen Elektrolyten erzielten Vortheile sind diese: 1. einfache Circulation, 2. große Leitfähigkeit (300—400% größer als die des einfachen Zinksulfats bestleitender Concentration), 3. Anwendbarkeit jeder praktisch in Betracht kommenden Stromdichte von $D_{A,\,qm} = 10$ bis 150 *A*., 4. Anwendbarkeit für lösliche Anoden, 5. Verminderung der Polarisation durch erhöhte Temperatur, 6. geringster Arbeitsaufwand. Mit diesem Elektrolyten arbeitend ist es möglich, bei Anwendung von Dampfmaschinen mit Condensation die Tonne Zink aus den Erzen mit einem Aufwande von nur 3—3,5 *t* Kohlen je nach ihrem Heizwert zu Gute zu machen. Wie überaus wenig bei den hier beschriebenen Elektrolyten die

Digitized by Google

Temperatur den Zinkniederschlag noch beeinflusst, geht daraus hervor, dass bei einem Versuch, der bei + 92° C. und $D_{A,\,qm} = 100\,A.$ angestellt wurde, das Zink nicht schwammig ausfiel, obgleich an der Kathode Wasserdampfblasen sich bildeten.

Patentanspruch: Bei der elektrometallurgischen Gewinnung von Zink unter Verwendung von Zink und Alkali zugleich enthaltenden Elektrolyten die Erwärmung der Elektrolyten.

Das Verfahren soll[1]) auf 1 *kg* gewonnenen Zinks 4 *Pf.-Stdn.* entsprechend etwa[2]) 8 *kg* Kohlen (gegen 10—11 bei der Destillation) gebrauchen, bei der täglichen Verarbeitung von 40—50 *Ctr.* etwa 15 Arbeiter (gegen 20—40 sonst) erfordern und fast nur den beim Rösten entstehenden Verlust von 1—3% (gegen 15—30% bei der Destillation) ergeben. Dagegen sind allerdings Anlagekosten und deshalb Abschreibungen höher. Das Verfahren war 1893 für Zinkraffination und Entzinkung von Hartzink schon in Gebrauch. Es wurden von der schlesischen Actien-Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb kleine Mengen elektrolytischen Zinks dargestellt. Nach P. Speyer[3]) waren die Kosten höher als bei dem gewöhnlichen Destillationsprocess, das Product allerdings 99,98%ig mit 0,01—0,03% Blei

An den Anoden wird mehr Zink oxydiert, als nach der Theorie zu erwarten ist. Dieses Oxyd, auch gemengt mit basischem Salz, bedeckt nach Gg. Nahnsen[4]) bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes die Anoden in ziemlich dichter und fester Schicht; durch diese wird die Oxydation und theilweise Auflösung anderer Metalle, wie Kupfer, Kadmium und ähnlichen,

[1]) Elektrot. Z. (1893) 14, 315. — [2]) Vgl. S. 50. — [3]) Oest. Z. Berg-Hüttenw. (1895) 43, 123. — [4]) D. P. 70394 vom 30. 3. 1892; Zus. z. D. P. 64252.

Digitized by Google

begünstigt. Der unter dieser Schicht sich bildende Wasserstoff sprengt sie nach einiger Zeit, sodass die Lauge von den unlöslichen Oxyden getrübt und auch mit Verunreinigungen erfüllt wird, die geeignet sind, den Zinkniederschlag so zu beeinflussen, wie es im D. P. 64252 [1]) näher beschrieben ist. Dadurch, dass man in bekannter Weise durch ein Diaphragma (Tuch) Anoden und Kathoden trennt und den Anoden- und Kathodenzellen gesonderten Laugen-Zu- und -Abfluss gibt, erreicht man leicht, dass die im Bade in die Laugen übergehenden schädlichen Verunreinigungen nicht mit dem Niederschlag in Berührung kommen. Die aus dem Bade fortgeleiteten verunreinigten Laugen werden, wie im Haupt-Patent beschrieben, durch Zinkstaub gereinigt.

Patentanspruch: Die Anwendung des durch das Patent Nr. 64252 geschützten Verfahrens der Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte auf die elektrolytische Raffination von Rohzink, Hartzink oder Zinklegierungen in der Weise, dass der gesammte Elektrolyt vor der erneuten elektrolytischen Fällung eine Anzahl von Bottichen durchfließt, in denen Zinkstaub zugeführt und aufgerührt wird.

b) Elektrolysen mit unlöslichen Anoden.

α) Verschiedene Processe. [2])

Zur Abscheidung von 1 *kg* Zink sollen nach F. Gautier [3]) 17 *kg* Kohlen erforderlich sein bei Verwendung unlöslicher Anoden. F. Fischer [4]) berechnet nur 9 *kg*, R. Kosman [5]) sogar nur 2,1 *kg*.

Nach Lambotte-Doucet sollen geröstete Zinkerze mit Salzsäure ausgezogen werden. Die Lösung

[1]) Vergl. später S. 99. — [2]) Vgl. a. Currie, Zinkfällung mit Gewinnung unlöslicher Chloride: A. P. 466720 vom 5. 1. 1892. — [3]) Gén. civ. (1883) 3, 160. — [4]) Wag. Jahr. (1883) 29, 1300. — [5]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 287.

Digitized by Google

wird durch Chlorkalk und Zinkoxyd von Eisen gereinigt und dann mit Graphitanoden und Zinkkathoden elektrolytisch gefällt. Die 1879 und 1880 in Bleyberg unternommenen Versuche verliefen nach F. Gautier[1]) unvortheilhaft. Der maschinelle Kraftaufwand beläuft sich nach C. Blas und E. Miest[2]) auf 18 *kg* Kohlen für 1 *kg* gewonnenes Zink.

Den Schaum, der beim Galvanisieren von Eisen erhalten wird, behandelt W. F. Richards[3]) mit heißem Wasser, fügt zur Lösung der Chloride etwas Säure zu und fällt Zink elektrolytisch.

Complexe Erze, die Kupfer, Silber und Zink enthalten, rösten W. und A. S. Elmore, sowie H. Barrett,[4]) laugen noch heiß aus, fällen Kupfer und Silber durch Zink und letzteres durch den elektrischen Strom. Kupfer und Silber werden zusammengeschmolzen und auf die früher beschriebene[5]) Art und Weise getrennt. Der ausgebrauchte saure Elektrolyt wird wieder über frisches Erz geleitet. Die Röstgase sollen im Gemische mit Wasserdampf durch die elektrischen Funken in Schwefelsäure übergeführt werden. M. Kiliani[6]) bezweifelt den praktischen Wert des letzteren Verfahrens und den der elektrolytischen Zinkregeneration.

Zink fällen J. Lea und H. R. Hammond[7]) aus der Lösung von Galmei in Salzsäure. Der an sich nicht neue Vorschlag ist nach M. Kiliani[8]) ohne jeden praktischen Wert.

---

[1]) Gén. civ. (1883) 3, 159. — [2]) Essay d'Application de l'Electrolyse, Louvain et Paris 1882; Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 367. — [3]) E. P. 13982 vom 16. 11. 1885. — [4]) E. P. 15988 vom 29. 12. 1885. — [5]) Vgl. Bd. 2, S. 77. — [6]) F. El. (1887) 1, 243. — [7]) E. P. 10868 vom 25. 8. 1886. — [8]) F. El. (1887) 1, 722.

Digitized by Google

Zinkerze elektrolysiert P. Higgs[1]) bei Gegenwart einer Chloridlösung oder von Salzsäure.

T. Parker[2]) laugt die gerösteten Erze mit Schwefel- oder Salzsäure aus. Im ersteren Falle wird bei der Elektrolyse Blei als Anode; Zink, Kohle etc. als Kathode gebraucht. Die Lauge wird nicht ganz erschöpft und wieder auf frisches Erz geleitet. Wurde Salzsäure zum Lösen benutzt, so besteht die Anode aus Kohle, die davon durch Diaphragma getrennte Kathode aus Zink. Das Diaphragma kann aus porösem Material (Glaswolle) gebildet sein, das zwischen senkrechten Holzstäben festgehalten wird. Die Temperatur wird auf 80° gehalten.

T. Parker, A. E. Robinson und C. H. Parker[3]) rösten Zinkblende mit einem Gemische von Natrium- und Magnesiumchlorid o. ä. Die gesättigte Lauge wird mit Kohlen- oder Phosphorchrom-Anoden durch $D_{qm}, _A = 100\,A.$ elektrolysiert. Blei- und Silberchlorid bleiben im Rückstande.

Zinkerze röstet H. Brewer[4]) mit Kochsalz, laugt aus, fügt Calciumchlorid zu, fällt Eisen durch Calciumcarbonat, dampft ab, wobei überschüssiges Kochsalz und Natriumsulfat auskrystallisieren, und schlägt Zink elektrolytisch nieder unter Nebengewinnung von Chlor.

T. Parker und J. Pullmann[5]) halten die Zinkchloridlösung während der Elektrolyse neutral.

E. Matthes & Weber[6]) unterwerfen zunächst die sulfidischen Erze mit Chlornatrium der chlorierenden Röstung und versetzen die Lauge mit so viel Chlorcalciumlauge als zur Umwandlung der Schwefelsäure in

[1]) E. P. 9158 vom 14. 7. 1886. — [2]) E. P. 24861 vom 21. 12. 1894. — [3]) E. P. 982 vom 18. 1. 1892. — [4]) E. P. 17839 vom 12. 8. 1896; vergl. a. E. P. 1348 vom 19. 1. 1895. — [5]) E. P. 23543 vom 9. 12. 1895. — [6]) D. P. 84579 vom 19. 1. 1895.

Digitized by Google

Calciumsulfat nothwendig ist, das von der Lange getrennt wird. Diese wird concentriert, wobei zunächst die noch gelösten Spuren Calciumsulfat ausfallen und alsdann alles Chlornatrium in fester Form erhalten wird. Die erzielte concentrierte Zinkchloridlauge wird zweckmäßig unter Anwendung von Zinkkathoden und Kohlenanoden der Elektrolyse unterworfen. Sind andere Metalle zugegen, so werden sie vor der Ausscheidung des Chlornatriums entfernt. So kann etwa vorhandenes Silber ausgefällt, alsdann das Eisen in Form von Eisenhydroxyd etwa mit Hilfe von Calciumcarbonat und Luft abgeschieden und Kobalt, Mangan und Nickel vortheilhaft durch Chlor oder Chlorkalk in Form ihrer Oxyde gewonnen werden. Enthält die Röstlauge Kupfer, so kann man letzteres mit Hilfe von metallischem Eisen ausfällen, wobei der Hauptantheil des Kupfers zuerst auf elektrolytischem Wege und dann der Rest erst durch metallisches Eisen beseitigt werden kann; das in Lösung gegangene Eisen lässt sich darauf, wie bereits erwähnt, abscheiden.

Patentanspruch: Gewinnung von Zink und Chlor dadurch, dass sulfidische Erze in der Art mittels Chlornatriums geröstet werden, dass das nöthige Chlornatrium durch Chlorcalcium, dessen Chlorgehalt dem Verfahren beständig zugeführt wird, eine dauernde Erneuerung erfährt.

Siemens & Halske[1]) unterwerfen pyritische Erze, die nicht nur Edelmetalle, sondern auch andere Metalle enthalten, oder auch nur unedle Metalle, in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von gasförmigem Chlor. Die Chlorverbindungen der Metalle werden dann durch Ausziehen mit passenden Lösungen gewonnen, durch deren zweck-

[1]) D. P. 92023 vom 28. 3. 1896; E. P. 13371 vom 17. 6. 1896 für O. Frölich.

Digitized by Google

entsprechende Wahl zugleich eine Trennung der einzelnen Metalle erzielt werden kann. Aus den erhaltenen Lösungen werden die Metalle und das verbrauchte Chlor durch Elektrolyse gewonnen. Die Hauptmenge der Chemikalien kann wiedergewonnen und in dem Verfahren von neuem benutzt werden. Die Ausführung des Verfahrens im einzelnen wird am besten durch mehrere Beispiele veranschaulicht. Beispiel 1: Zur Extraction von Zink aus natürlicher Zinkblende lässt man das Chlor so lange auf das vollkommen trockene Erz einwirken, bis keine weitere Absorption mehr erfolgt. Das gebildete Chlorid wird dann gelöst, indem man das behandelte Erz mit einer mässigen Menge Wasser mischt, um eine Chloridlösung von mässiger Concentration zu erhalten. Man kann die Lösung beschleunigen, indem man das Erz mit Wasser behandelt, das Salzsäure oder Kochsalz enthält. Die gewonnene Lösung wird dann weiter der Elektrolyse in einer unlösliche Anoden und metallische Kathoden enthaltenden Zelle unterworfen. Das frei gewordene Chlor kann man direct zu den Gefäßen leiten, in denen eine Menge des Erzes behandelt wird. Beispiel 2: Wenn das Erz neben Zinkblende Bleiglanz enthält, so zieht man das chlorierte Erz mit Wasser aus und erhält so das Zink vollständig und etwas Blei; extrahiert man den Rückstand mit Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium u. s. w., so erhält man den Rest des Bleies. Wenn neben Blei Silber vorhanden ist, so bleibt es in dem Rückstande. Beispiel 3: Erze, die neben Antimonsulfid Gold enthalten, werden zuerst trocken mit Chlor behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet. Diese Operation wird wenigstens zweimal ausgeführt. Man erhält alsdann den größten Theil des Goldes in der Waschlauge. Der feste Rückstand wird mit Salzsäure

Digitized by Google

behandelt, wodurch eine Lösung von Antimonchlorid erhalten wird. Durch Elektrolyse dieser Lösung wird das Antimon abgeschieden und das Chlor wiedergewonnen. Die durch Auswaschen erhaltene Lösung kann gleichfalls der Elektrolyse zur Abscheidung des Goldes unterworfen werden. Bei der Elektrolyse ist es nicht immer vortheilhaft, den Process bis zu der vollständigen Erschöpfung der Lösung an Chlor fortzuführen, da hierbei die Kosten für die nothwendige elektrische Energie zu groß werden. Man sucht es daher möglichst so einzurichten, dass die zu elektrolysierende Waschlauge außer den aus dem Erz ausgezogenen Metallchloriden eine erhebliche Menge anderer Chlorverbindungen, wie Salzsäure, Kochsalz u. s. w., enthält, und leitet die Elektrolyse so, dass nur das Chlor der Metallchloride, also das im Erz verbrauchte Chlor, aber dieses möglichst vollständig, wiedergewonnen wird. Die übrigen Chlorverbindungen bilden alsdann im wesentlichen einen Ballast, der in dem Kreisprocess zwischen Chlorinationsgefäß und der elektrolytischen Anlage stets mitgeführt wird und dazu dient, die Lösung der Metallchloride zu verbessern und die Erschöpfung der elektrolysierten Lauge an Chlor zu verhindern. Die elektrolysierte Lösung, die noch Chlor und Chloride enthält, kann zum Befeuchten oder zum Auslaugen neuer Mengen des Erzes dienen. Durch passende Änderungen in der Spannung des elektrischen Stromes können die in der Lösung enthaltenen edlen Metalle zuerst bei niederer Stromspannung niedergeschlagen werden, während die unedlen Metalle später durch Ströme höherer Spannung abgeschieden werden.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Extraction von Metallen aus natürlichen pyritischen Erzen durch Behandlung der Erze bei gewöhnlicher

Digitized by Google

Temperatur mit Chlor und Lösen der gebildeten Chloride, dadurch gekennzeichnet, dass die ungerösteten, fein vertheilten Erze trocken chloriert werden, worauf eine Lösung der gebildeten Chloride durch Wasser, Salzsäure, Kochsalzlösung, Chlorcalciumlösung oder andere Flüssigkeiten erfolgt. 2. Bei dem unter 1. gekennzeichneten Verfahren die Trennung der in dem pyritischen Erze enthaltenen Metalle in verschiedene Gruppen durch zweckmäßige Wahl der Waschlauge, so dass nur bestimmte Chloride gelöst werden oder durch folgeweise Anwendung mehrerer Chlorierungen mit verschiedenartiger Waschlauge, wobei außer Wasser namentlich Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium und Weinsäure benutzt werden. 3. Bei dem unter 1. und 2. gekennzeichneten Verfahren die Elektrolyse der erhaltenen Chlormetallverbindungen zwecks Wiedergewinnung des verbrauchten Chlors und Abscheidung des chlorierten Metalls, wobei vorzugsweise zur Lösung der Chlormetallverbindungen Lösungen von anderen Chlorverbindungen verwendet werden, so dass bei der Elektrolyse die gesammte beim Chlorieren verbrauchte Chlormenge wiedergewonnen werden kann, ohne den Chlorgehalt des Elektrolyten zu erschöpfen.

Blendische Zinkerze röstet The Exploring and Gold Mining Association[1]) und bringt das möglichst viel Zinksulfat enthaltende Röstgut in treppenförmig aufgestellte Elektrolysierbottiche, die zugleich zur Auslaugung dienen. Während in einem Bottich ohne Stromeinwirkung gelaugt wird, findet in dem nächstfolgenden Elektrolyse, in dem dritten wieder nur Laugung u. s. f. statt.

J. Jones[2]) bringt in die Anodenkammer Zink- und Ammoniumsulfatlösung, in den Kathodenraum saure Zinksulfatlösung, der etwas Ammoniumsulfat zugesetzt sein kann. Die Kathodenflüssigkeit wird vor dem Alkalischwerden bewahrt durch Zusatz neuer saurer Zinksulfatlösung, durch Überfließenlassen von Anodenlösung. Zuletzt erhält man im Kathodenraume wesentlich Ammoniumsulfatlösung, im Anodenraume verdünnte Schwefelsäure. Die Sulfate können durch die Chloride ersetzt werden.

[1]) E. P. 4422 vom 27. 2. 1896. -- [2]) E. P. 4296 (1898).

Digitized by Google

Siemens & Halske[1]) geben ein Sulfat-Kreis-Verfahren der elektrolytischen Gewinnung an, durch das die in der Praxis der Chloridlaugenelektrolyse auftretenden Fehlerquellen, wie Bildung unlöslicher Oxychloride, Auftreten von freiem Chlor, starke Zerstörung des Anodenmaterials, der Rührwerke und Unentbehrlichkeit der Diaphragmen, umgangen sind. Die zinkoxydhaltigen Erze oder zubereiteten zinkoxydhaltigen Hüttenproducte werden mit einer Lösung von neutralem Aluminiumsulfat, am besten einer solchen, die auf 1 *l* 100—150 *g* $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ enthält, in der Wärme in Rührwerken ausgelaugt. Die auf diese Weise gewonnene Lösung von Zinksulfat und basischem Aluminiumsulfat gelangt nach der Trennung der Lauge von den Erzrückständen und nach Beseitigung der verunreinigenden fremden Metalle durch bekannte Methoden in die Bäder und wird hier unter Anwendung unlöslicher Anoden bei Spannungen von etwa 3 *V.* zersetzt. Die elektrolytische Zerlegung der Lösung von $Al_2O(SO_4)_2 + ZnSO_4$ verläuft nun in der Weise, dass sich an der Kathode reines Zink abscheidet, während an der Anode unter Sauerstoffentwicklung das wieder in den Kreisprocess eintretende neutrale Aluminiumsulfat zurückgebildet wird. Die technischen Vortheile des vorliegenden Verfahrens sind folgende: Die Bäder werden nicht sauer, da an der unlöslichen Anode im Gegensatze zu der gewöhnlichen elektrolytischen Zersetzung von Zinksulfat freie Säure nicht entsteht. Daher kann sich das an der Kathode niedergeschlagene Zink in der Lauge nicht lösen, wie bei Bädern, in denen Säure entwickelt wird. Der Nutzeffect ist deshalb ein sehr hoher. Der Sauerstoff der Bäder,

[1]) D. P. 88202 vom 1. 1. 1896; E. P. 1575 vom 22. 1. 1896.

Digitized by Google

der an den Anoden auftritt, kann, da er nicht mit irgend welchem Kathodenwasserstoff verunreinigt ist, von den Bädern ab direct aufgefangen und technisch weiter verwertet werden, desgleichen die Kohlensäure, die sich bei Verarbeitung von Galmei während der Auflösung entwickelt. Auch wird die Anwendung eines Diaphragmas vermieden.

Patentanspruch: Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink, gekennzeichnet durch die Anwendung von neutralem Aluminiumsulfat oder einer dieses enthaltenden Verbindung (z. B. Alaun) als Laugungsmittel, wobei eine Lösung von Zinksulfat und basischem Aluminiumsulfat entsteht, aus welcher durch die Elektrolyse das neutrale Sulfat zurückgebildet wird.

Ähnlich wie bei der Kupferelektrolyse [1]) erhalten Siemens & Halske [2]) einen zur Zinkfällung geeigneten Elektrolyten durch Auslaugen schwach gerösteter Zinkerze mit Ferrisulfatlösung.

Sulfidische Zink-Bleierze, die Gold oder Silber oder beide enthalten, laugt die Emmens Zinc Co. [3]) nach dem Rösten mit einer sehr verdünnten Lösung von Ferrosulfat aus, um Zinksulfat zu lösen und Silber zu fällen. Zinkoxyd oder -sulfid, das noch im Rückstande ist, wird durch Ferrisulfatlösung, die etwas Ferrosulfat enthält, entfernt. Dann folgt eine Extraction wie die erste. Die ersten und zweiten Laugen werden gemischt und in dünner Schicht unter freiem Zutritt von Luft erhitzt, um Ferrosulfat zu oxydieren. Durch Filtration, Concentration und Kühlung wird ein großer Theil des Zinksulfats in krystallinischer Form erhalten. Die Mutterlauge und der Niederschlag von dieser Stufe des Processes werden zusammen mit Schwefeldioxyd behandelt.

---

[1]) Vergl. Bd. 2, S. 5. — [2]) D. P. 42243 vom 14. 9. 1886; E. P. 14033 vom 1. 11. 1886; A. P. 415576. — [3]) E. P. 2041 vom 30. 1. 1894.

Digitized by Google

Die erhaltene Lösung von Zink- und Ferrosulfat wird zur Abscheidung des Zinks elektrolysirt. Das verbleibende Ferrisulfat wird theils zur zweiten Laugung verwendet, theils durch schweflige Säure reduciert.

O. Frank[1]) schaltet bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus alkalischen Lösungen durch Verwendung zweier Diaphragmen zwischen Anoden- und Kathodenraum noch einen dritten mittleren Raum ein, den man wie den Anodenraum mit schwefelsaurem Natron beschickt. Im Kathodenraum wird alsdann aus der alkalischen Zinklösung metallisches Zink abgeschieden, während ihr Gehalt an Natron nahezu constant bleibt. Diese Lösung wird in demselben Verhältnis, wie sie an Zink verarmt, wieder mit solchem angereichert, und zwar durch Erwärmen (event. unter Druck) mit Zinkoxyd, Zinkhydroxyd oder auch metallischem Zink. Die freie Schwefelsäure wird, indem man die Anodenlauge regelmäßig circulieren lässt, mit Kalk abgestumpft. Ein Übertritt von Zink aus dem Kathodenraume in den mittleren Raum findet nur in ganz unerheblichem Maße statt. Die im mittleren Raum gebildete Natronlauge wird regelmäßig aus diesem entfernt und kann durch Eindampfen von dem schwefelsauren Natron getrennt werden. Der Gehalt, bis zu dem man die Natronlauge im mittleren Raum am zweckmäßigsten zunehmen lässt, beträgt allerdings nicht mehr als 4—5%, da bei höherem Gehalt die Ausbeute immer schlechter wird. Man hat aber ein einfaches Mittel, um die Laugen doch auf einen höheren Gehalt von Natron zu bringen, in folgendem Verfahren. Gibt man von vornherein in den mittleren Raum eine nahezu gesättigte Lösung von

[1]) D. P. 95720 vom 27. 8. 1895; E. P. 25804 vom 16. 11. 1896.

Digitized by Google

schwefelsaurem Natron bei 35—40°, so scheidet sie später, wenn man sie außerhalb des Bades erkalten lässt, so viel Glaubersalz — mit 10 *Mol.* Wasser — aus, dass der Gehalt der übrig bleibenden Flüssigkeit ungefähr auf das Doppelte steigt. Es gelingt somit auf diesem Wege leicht, Laugen mit 8% Natron und mehr herzustellen, die dann in der gewöhnlichen Weise eingedampft werden. Man kann auch das Verfahren in der Weise modificieren, dass man von vornherein in den mittleren Raum eine verdünnte Natronlauge gibt. Jedoch ist die Ausbeute dabei geringer als vorher. Endlich lässt sich dieses Verfahren, bezw. der beschriebene Apparat auch verwenden bei der gleichzeitigen Elektrolyse von Halogenalkalien neben alkalischer Zinklösung, wie sie von anderer Seite versucht worden ist.[1]) So wie dort beschrieben, ist dieses Verfahren unausführbar. Denn die in dem Kathodenraum befindliche alkalische Zinklösung kann schon bei einem Gehalte von 10—12% *Na O H* nicht mehr an solchen zunehmen. Sie hat aber thatsächlich einen viel höheren Gehalt, da sie sonst nicht genügende Mengen von Zink zu lösen vermag. Eine Neubildung von Natron, bezw. Kali kann auch hierbei nur in einem zwischen dem Anoden- und Kathodenraum eingeschalteten, durch zwei Diaphragmen eingeschlossenen dritten Raum stattfinden, der mit Chloralkalien oder verdünnter alkalischer Lauge gefüllt ist, und die neu gebildeten Alkalien können nur dadurch gewonnen werden, dass man die in diesem Raume befindliche Lösung in regelmäßigen Intervallen — sobald sie sich genügend mit Alkalien angereichert hat — entfernt und durch Eindampfen concentriert, bezw. von den schwerer löslichen Chloralkalien trennt.

---

[1]) s. D. P. 62936.

Digitized by Google

Patentansprüche: 1. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink neben Natron, bezw. Kali aus den entsprechenden Sulfaten unter Anwendung eines Zersetzungsapparates, der durch zwei Diaphragmen in drei Räume getheilt ist, wobei im Kathodenraume dieses Apparates aus einer alkalischen Zinklösung metallisches Zink abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig aus der in den beiden anderen Räumen befindlichen Sulfatlösung im Anodenraum freie Schwefelsäure, im mittleren Raum freies Alkali gebildet und letzteres durch regelmäßige Erneuerung der bis zu gewissem Grade angereicherten Lauge und durch Eindampfen bewirkte Ausscheidung der schwefelsauren Salze in reinem Zustande gewonnen wird. 2. Bei dem Verfahren nach 1. das Einbringen einer verdünnten alkalischen Lauge statt des entsprechenden Sulfates in den mittleren Raum und Eindampfen der bis zu gewissem Grade mit Alkali angereicherten Lösung. 3. Bei der elektrolytischen Zersetzung von Halogenalkalien neben alkalischer Zinklösung unter Anwendung des gleichen Verfahrens und Apparates wie in Anspruch 1. und 2. die regelmäßige Entfernung der Lauge aus dem mittleren Raum zum Zwecke der Gewinnung des dort gebildeten Alkalis durch Concentrieren und eventuelles Ausscheiden der in der Lösung befindlichen Chloride.

Den ausgebrauchten Elektrolyten aus alkalischen Batterien verarbeitet H. A. Fergusson[1]) elektrolytisch auf Zink, das in flockigem Zustande abgeschieden und dann in eine Filterpresse gegeben wird.

Neutrale oder alkalische Zinklösungen zersetzt J. Dickson[2]) in der Wärme mit oder ohne Diaphragma zwischen einer Kathode, die durch das eiserne Gefäß gebildet wird, und einer Anode aus Kohle, Eisen oder Blei.

Gemischte sulfidische Zink- und Bleierze behandelt Ketchum[3]) nach dem Rösten mit 75%iger Alkalilauge, erhitzt zum Sieden und elektrolysiert, zuerst mit 1,8 *V.*, wobei das Blei fällt, und dann mit 2·1 *V.* zur Zinkabscheidung.

---

[1]) E. P. 1707 vom 4. 2. 1888. — [2]) E. P. 2253 vom 12. 8. 1862. — [3]) F. P. 271431.

Digitized by Google

W. Strzoda[1]) will die Erze in einem alkalischen Bade an der Kathode in Lösung bringen und fällen.

A. Höflich[2]) bildet die Anode aus basischen Zinksalzen. Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd wird mit einer Lösung von Zinkchlorid oder von Zinksulfat zu einem Brei angerührt, der nach einiger Zeit unter Bildung von basischem Zinkchlorid oder basischem Zinksulfat zu einer harten, porösen, in Zinkchlorid- oder Zinksulfatlösung festbleibenden Masse erstarrt. Diese poröse Masse ist ein mittlerer Leiter der Elektricität und kann auch bei höheren Temperaturen verwendet werden. Um eine Verunreinigung des Bades durch mechanisch sich loslösende Anodentheile zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Anode in einen Asbest-, Leinwand- oder Baumwollbeutel zu bringen, wenn nicht aus irgend einem Grunde die Verwendung eines Diaphragmas vorgezogen wird. Vorbeschriebene Anode mit regelmäßigem Gefüge unterscheidet sich von den üblichen, bei denen Zinkverbindungen und Kohle in Gitterkästen lose aufeinander geschichtet werden, dadurch, dass die Anodenbestandtheile ohne größere Zwischenräume sehr fest aneinander haften, und dass bei geringerem Raumbedarf, ganz abgesehen von dem Fortfall der Gitterkästen, eine vermehrte Leitungsfähigkeit, die gleichbedeutend mit Spannungserniedrigung ist, bei geringerem Gewichte erzielt wird. Diese Vortheile bedingen eine wesentliche Erniedrigung der Anlage- und Betriebskosten.

Patentanspruch: Anode für die Elektrolyse von Metallsalzen, bestehend aus in passende Form gebrachtem und erhärtetem basischen Zinkchlorid oder basischem Zinksulfat, gegebenenfalls unter Beimengung leitender Stoffe.

---

[1]) E. P. 24307 vom 17. 11. 1898; F. P. 582781. — [2]) D. P. 75556 vom 8. 7. 1893.

Digitized by Google

β) Einrichtungen zur Laugencirculation.

L. Létrange[1]) röstet Blende zu Zinkvitriol. Galmei kann man anwenden, sei es im Rösten selber oder in einem Schachte des Rauchweges zwischen Ofen und Schornstein, um die schweflige Säure und Schwefelsäure zu absorbieren. Behandelt man Blende allein, so erzeugt man eine überschüssige Menge Schwefelsäure oder schweflige Säure. Behandelt man Galmei oder Zinkoxyd, so genügt es, bei ihrer Röstung Blende in hinreichender Menge einzuführen, um ein solches Quantum Schwefelsäure oder schweflige Säure zu erzeugen, das zur Bildung des permanenten Bades von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Zinksalze erforderlich ist, sowie zur Ausgleichung der durch die Combination mit den fremden, im Erze enthaltenen Bestandtheilen und der Durchfeuchtung der Rückstände entstehenden Verluste. In allen Fällen kann man in den Rückständen das Blei, Silber und andere im Erze enthaltenen nützlichen Stoffe gewinnen. Das Mineral wird in eine Serie von Bassins gebracht, die so nebeneinander placiert sind, um miteinander in Verbindung zu stehen. Die Operation findet successive bei jedem Bassin statt, das, nachdem es das letzte gewesen, worin sich die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Zinksalz vollkommen gesättigt hat, im Range avanciert und das erste wird, das sein Erz erschöpft, indem es die saure Flüssigkeit empfängt und, nachdem es außer Verbindung gesetzt ist, geleert und von neuem mit Erz gefüllt wird. Das

[1]) D. P. 21775 vom 8. 7. 1881; E. P. 3211 vom 22. 7. 1881; Ö. P. vom 12. 11. 1881; vgl. Chanselle, Bull. de la soc. de l'ind. minérale 10, 581; Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 288; Gonell, Teknisk Tidskrift; Berg-hüttenm. Z. (1895) 54, 402.

Digitized by Google

mit schwefelsaurem Zinksalz gesättigte Wasser, das aus dem oben beschriebenen Apparat abfließt, läuft in ein tiefer stehendes Reservoir, das die Niederschlagsbassins speist. In diesem Reservoir oder in speciell für diesen Zweck daneben arrangierten Bassins kann man das schwefelsaure Zinksalz von den fremden Bestandtheilen reinigen. Als Bassins zur Elektrolyse benutzt man Holzbottiche, die inwendig mit Blei, Glas, Steingut, überpechtem Mauerwerk o. ä. bekleidet sind. Die Kathoden bestehen aus dünnen Zinkblättern, poliertem Kupfer oder Messing. Gegenüber einer jeden Kathode ist eine Anode aus Kohle, Platin, Blei o. ä. placiert. Die Lösung des schwefelsauren Zinksalzes wird durch Röhren in regelmäßiger Weise und bestimmten Quanten nach dem Boden der Niederschlagsbassins geleitet. In dem Verhältnis der Zuführung von schwefelsaurem Salz am Boden des Bassins fließt der fortwährend saurer werdende obere Theil des Bades durch Öffnungen ab. Das zugeführte schwefelsaure Salz dient dazu, dem Bade das Zink in dem Maße zu ersetzen, als es ihm durch die Niederschlagung entzogen wird. Die von der oberen Partie des Bades abfließende saure Flüssigkeit wird direct auf die Erzhaufen geleitet oder noch besser in ein specielles Reservoir. In manchen Fällen und ganz besonders, wenn man sehr reinen Galmei behandelt oder Zinkoxyde, die von der Schmelzung des Metalles herrühren, löst man in demjenigen Bassin, in welchem das Niederschlagen des Zinks unter der Wirkung des elektrischen Stromes stattfindet. Zu diesem Zweck besteht der Apparat aus einer Serie von zusammengefügten Gefäßen, von denen das eine dazu bestimmt ist, die Anode, umgeben von dem Angriffsmaterial, zu empfangen, und das andere Gefäß die Kathode, auf der sich

Digitized by Google

das Zink niederschlägt. Das eine der Gefäße, welches in dem anderen enthalten ist, muss aus einer porösen Masse hergestellt sein. Das Mineral oder Zinkoxyd, welches ein schlechter Leiter der Elektricität ist, wird mit einem kleinen Quantum Kohle gemischt. Behandelt man Metallasche, Metallschaum oder Schmelzrückstände des Zinks, so bildet die darin enthaltene Metallmenge eine lösliche Anode und trägt zur Vermehrung des Zinkniederschlages auf der Kathode bei.

Patentanspruch: Fällung des Zinks auf elektrolytischem Wege aus seiner Sulfatlösung unter stetem Zufluss der letzteren in das Fällgefäß und unter continuierlichem Abfluss der abgeschiedenen Schwefelsäure oben aus dem Fällgefäß.

Nach dem Verfahren, das L. Létrange zuerst auf seinem Walzwerk in St. Denis zur Behandlung von Zinkaschen eingerichtet hat, können nach B. Kosmann[1]) mit 1 *eff. Pf.* in 12 Stdn. 8 *kg* Zink ausgefällt werden. Dazu sind 2,1 *kg* Kohlen nothwendig, während nach dem Destillationsverfahren 1 *kg* Metall 11,8 *kg* Kohlen erfordert. Betragen bei letzterem die Kosten für das Brennmaterial $^1/_6$ des Metallwertes, so sind sie mithin bei diesem elektrolytischen Process nur 1/37,5. C. Blas und E. Miest,[2]) die allerdings jedenfalls parteiisch sind, berechnen dagegen den maschinellen Kraftaufwand auf 17 *kg* Kohlen für 1 *kg* Zink stündlich.

Arme Zink- und Bleierze macht C. Hoepfner[3]) in folgender Weise zu Gute: Sie werden fein gemahlen und in einem Rührwerk behandelt mit einer Alkalilösung, die das in ihnen enthaltene *Zn O* und *Pb O* löst. Diese Lösung wird durch Zinkstaub gereinigt. Sie fließt dann

[1]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 287. — [2]) Essay d'Application de l'Electrolyse, Louvain et Paris 1882; Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 367. — [3]) D. P. 62946 vom 14. 1. 1891.

Digitized by Google

als beständiger Strom von möglichst gleichbleibender Concentration zu den Kathoden eines elektrolytischen Bades oder einer Reihe solcher Bäder, in denen die Kathoden von den Anoden durch eine geeignete Membrane oder Doppelmembrane mit dazwischen befindlicher Lösung von Soda oder Potasche getrennt sind. An den Kathoden wird das Zink metallisch gefällt, desto cohärenter, je mehr die Lösung in Bewegung gehalten wird. Für sich allein würde diese Zinkgewinnung wegen des unvermeidlichen Verlustes an Alkali nicht rentabel sein. Man combiniert sie deshalb mit der gleichzeitigen Gewinnung von einem oder mehreren Nebenproducten. Zu diesem Behufe befindet sich an den elektrolytisch unlöslichen oder schwer löslichen Anoden eine möglichst in constanter Concentration erhaltene beliebige Chloridlösung, die jedoch auch Alkalichloride enthalten muss, wie z. B. Carnallitlaugen oder die Endlaugen des Ammoniaksodaprocesses. Durch den elektrischen Strom wird sodann der Alkaligehalt an den Kathoden vermehrt, während gleichzeitig an den Anoden eine Bildung von freiem Chlor, sowie infolge der von den Kathoden ausgehenden Diffusion von Alkali oder Alkalicarbonat Chlorsauerstoffverbindungen auftreten. Das freie Chlor wird aufgefangen oder durch Zuführen von alkalischen Erden zur Anode als Chlorsauerstoffsalz, insonderheit Chlorat, gebunden. Solche Chloratbildung erfolgt schnell bei höherer Temperatur, bei niederer Temperatur und vollständig nur dann, wenn stets ein geringer Überschuss von freiem Chlor in der Lösung vorhanden ist. Die Chloratlösung fließt aus dem Bade ab und wird in bekannter Weise auf Kaliumchlorat verarbeitet. Statt alkalische Erden zur Anode zu führen, verwendet man mit besonderem Vortheil gerösteten Galmei, weil alsdann das nach bekannter

Digitized by Google

Reaction entstehende $Zn\,Cl_2$ einer Verwertung fähig ist. Enthält der Galmei jedoch viel erdige Bestandtheile, die die Anodenzellen verunreinigen könnten, so ist vorzuziehen, durch freies Chlor aus jenen zunächst unterchlorigsaure Salze zu bilden und sodann diese elektrolytisch zu Chlorat zu oxydieren. Es empfiehlt sich bei diesem Verfahren, das eine fortschreitende Anreicherung der Kathodenlaugen an Alkali herbeiführt, das Gegenstromprincip derart zur Anwendung zu bringen, dass die Kathodenlaugen in demselben Apparat oder demselben System von Apparaten entgegengesetzt strömen den Anodenlaugen in dem benachbarten Anodenraum, wodurch die Diffusion verringert oder vermieden wird.

Patentansprüche: 1. Gewinnung von Zink und Blei aus Galmei, Dolomit, sowie anderen oxydischen Erzen und Hüttenproducten, dadurch, dass dieselben ausgelaugt werden durch Ätzalkalilösungen und diese nach vorheriger Reinigung behufs Fällung von Zinkmetall in constanter Circulation zu den Kathoden eines elektrolytischen Bades geleitet werden, an dessen durch eine Membrane abgesonderten Anoden gleichzeitig eine Lösung von Halogensalzen der Alkalien ohne oder mit gleichzeitiger Anwesenheit anderer Chloride vorhanden ist, welche unter dem Einflusse des elektrischen Stromes freie Halogene oder bei Anwesenheit von Alkali, alkalischen Erden oder von Zinkoxyd Chlorsauerstoffsalze zu bilden vermögen. 2. Bei diesem Verfahren die Anwendung eines Gegenstromprincipes derart, dass die Kathodenlaugen in demselben Apparat oder demselben System von Apparaten entgegengesetzt strömen den Anodenlaugen in dem benachbarten Anodenraume, wodurch die Diffusion verringert oder vermieden wird.

Complexe Zinkerze rösten H. R. Lewis und C. Gelstharp[1]) bei niedriger Temperatur,[2]) laugen mit Wasser oder verdünnter schwefliger Säure aus und lassen die Lösung von oben nach unten im Zickzack durch eine Reihe von Anoden- und Kathodenräumen

[1]) E. P. 8467 vom 4. 5. 1892. — [2]) Vergl. E. P. 6567 (1892).

Digitized by Google

fließen, von denen die ersteren Alkali, Kalk, Blei- oder Bariumcarbonat oder -oxyd enthalten, um die bei der Elektrolyse frei werdende Schwefelsäure zu binden. Die aus der letzten Kammer oben abfließende Lösung wird vollständig neutralisiert oder nach dem Auslaugegefäß zurückgepumpt. Der in der Patentschrift abgebildete Apparat kann auch zur directen Zinkgewinnung aus dem ungerösteten Erz dienen. Andere Apparate[1]) weisen Heizröhren oder -mäntel und rotierende Schaber zum Abkratzen des Zinks auf. Die Anode kann gedreht werden.

Zinkerze, die Zink- und Bleisulfid enthalten, röstet S. H. Emmens[2]) so, dass sich die Sulfate bilden, und bringt sie dann in treppenförmig aufgestellte Gefäße. Durch diese fließt Wasser von einem höher stehenden Behälter auf den Boden des ersten Bottichs, steigt in diesem in die Höhe, fließt zum Boden des zweiten Behälters u. s. f., bis es oben aus dem letzten Bottich in ein Sammelgefäß übertritt und von diesem nach dem Reservoir zurückgepumpt wird. Jedes Laugegefäß enthält unten eine horizontale Anode. Die oben angebrachten horizontalen Kathoden tauchen in ein Gefäß ein, in das zweite nicht u. s. f., was z. B. dadurch erreicht wird, dass man sie an Wagebalken aufhängt. In den Gefäßen, durch die der Strom geht, wird die Flüssigkeit unter Zinkabscheidung sauer, in den anderen neutralisiert sie sich durch Auflösung von mehr Zinksulfat aus den Erzen. Nach einer halben Stunde wird die zweite Reihe von Gefäßen durch Niederdrücken der Kathoden in den Stromkreis eingeschaltet, während die erste ausgeschaltet wird u. s. f.

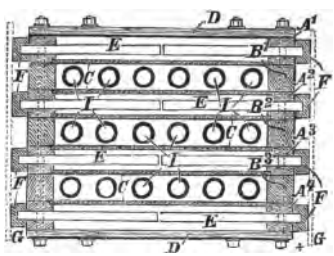
---

[1]) E. P. 584 vom 9. 1. 1895. — [2]) E. P. 4422 vom 27. 2. 1896.

Digitized by Google

Ähnlich wie es bei der Kupferraffination schon beschrieben wurde,[1]) wollen Siemens & Halske[2]) auch bei der Zinkelektrolyse eine lebhafte Laugencirculation durch Lufteinblasen bewirken. Zu beiden Seiten der abwechselnd aus Kathoden und Anoden bestehenden Elektrodenreihen sind Holzwände so in die Bottiche eingesetzt, dass sie weder den Boden noch den Flüssigkeitsspiegel berühren. In die zwischen diesen Brettern und den Seitenwänden der Zellen gebildeten Abtheilungen wird durch Röhren, die nach unten hin feine Öffnungen haben, Luft eingeblasen. Die nach oben steigenden Luftblasen veranlassen, dass die Flüssigkeit gehoben wird und sich von beiden Seiten aus in den Elektrodenraum ergießt.

Fig. 8.



$D_{K,qm} = 30\,A$. Für eine 1 *m* lange und 0,7 *m* breite Kathode genügen stündlich 1,3 *cbm* Luft. Die Lauge hat 10 *Bé.* und in 1 *l* 5 – 10 *g* Schwefelsäure. Durch fortwährende Circulation zwischen den Elektrolysiergefäßen wird eine Vermehrung des Säuregehaltes der Lösung verhindert. Dass Luftsauerstoff die Schwammbildung verhindert, wie die Erfinder behaupten, ist nach den Untersuchungen von Mylius und Fromm[3]) unwahrscheinlich.

F. Hurter und die United Alkali Co. Ltd.[4]) bauen Rahmen und Endplatten *D* (Fig. 8) so zusammen, dass die Rahmen A^1, A^2, A^3, A^4 mit Diaphragmen *C* an

---

[1]) Vergl. Bd. 2. S. 78. — [2]) E. P. 13434 vom 12. 7. 1895. — [3]) Vergl. S. 3. — [4]) E. P. 28764 vom 15. 12. 1896.

Digitized by Google

jeder Seite vollständig geschlossene Kammern bilden, während die damit abwechselnden Rahmen B^1, B^2, B^3 oben offen sind. In die ersteren gehen seitlich als Anoden horizontale Kohlenstäbe *E*, die durch Bleiblöcke *F* mit der anodischen stromzuleitenden Kupferschiene *G* verbunden sind. Die Abtheilungen *B* enthalten vertical cylindrische Eisenkathoden *J*, die an den Enden geschlossen sind und bewegt werden können. Beide Arten von Zellen sind mit Zinkchloridlösung gefüllt. Die im Kathodenraume circuliert schnell oder wird häufig gewechselt. Der erhaltene Überzug wird durch Eintauchen in geschmolzenes Zink entfernt. Das Verfahren ist auch für andere verhältnismäßig leicht schmelzbare Metalle anwendbar.

Bei der Zinkgewinnung wendet Stepanow[1]) Pergamentdiaphragmen an und lässt den Elektrolyten in doppeltem Strome circulieren. Die Kanten und Ecken der Kathoden sind abgerundet.

γ) Verhinderung der Schwammbildung durch chemische Mittel.

Nach Siemens & Halske[2]) sprechen eine große Anzahl von Erscheinungen für die Annahme, dass der bei der Elektrolyse des Zinks in Spuren auftretende Zinkwasserstoff $Zn H_2$ neben dem gleichzeitig in geringer Menge auftretenden nascenten Wasserstoff[3]) eine moleculare Veränderung des abzuscheidenden Zinks bedinge, die in dem schwammigen Aggregat zum Ausdrucke komme. Der Schwamm soll beseitigt werden durch Zusätze von freien Halogenen oder von Halogenverbin-

[1]) F. P. 275965 vom 15. 3. 1898. — [2]) D. P. 66592 vom 17. 4. 1892; E. P. 12731 vom 11. 7. 1892. — [3]) Vergl. dagegen S. 3.

Digitized by Google

dungen, die unter Bildung der betreffenden Halogenwasserstoffe den Wasserstoff binden. Bei der praktischen Ausführung dieses neuen Verfahrens wird wie folgt operiert: Die neutrale oder schwach saure Zinkvitriollauge wird vor der Elektrolyse versetzt: *a)* mit schwacher Chlor-, Brom- oder Jodlösung; *b)* mit schwacher Lösung von freier unterchloriger oder unterbromiger Säure; oder übersättigt: *c)* mit Chlor- oder Bromgas, wodurch unterchlorige Säure entstehen kann; oder versetzt: *d)* mit solchen wasserlöslichen Chlor- und Bromsubstitutionsproducten organischer Körper, die ihr Chlor oder Brom unter Reduction zu niederen Verbindungen an nascenten Wasserstoff abgeben, wie die halogensubstituierten, wasserlöslichen Chlorhydrine des Glycerins und anderer Glykole; oder es werden: *e)* Zusätze aus Combinationen der unter *a)*, *b)*, *c)* und *d)* angeführten Körper angewendet. Da die Mengen des bei der Elektrolyse störend auftretenden und zu entfernenden Zinkwasserstoffs und nascenten Wasserstoffs äußerst gering sind, so braucht auch die Menge der Halogene und Halogenverbindungen, die dem Bade zugesetzt werden, nur eine geringe zu sein, sodass die Wirkung des freien Chlors u. s. w. auf die Kathodenmasse während des Stromdurchganges nicht in Betracht kommt. Der Nutzeffect erfährt demnach keine Beeinträchtigung. Es ist bei diesem Verfahren nur erforderlich, dass die zu elektrolysierende Lauge während des Betriebes stets eine deutliche Reaction des freien Halogens oder der activen Halogensauerstoffkörper zeige. Das nach diesem Processe auf der Kathode niedergeschlagene Zink hat im Gegensatz zu dem nach anderen Verfahren anfänglich resultierenden grauen Zink eine silberhelle Farbe und deutliches krystallinisches Gefüge, und zwar schon

Digitized by Google

von dem Moment des Stromschlusses ab. Im allgemeinen lässt sich die Wirkung der Zusätze dahin zusammenfassen, dass das freie Halogen sich mit dem Wasserstoff der Wasserstoffproducte der Elektrolyse verbindet und Salzsäure bildet, die ihrerseits auf die vorhandene unterchlorige Säure wieder chlorbildend einwirkt, dass das Chlor wieder von neuem in Reaction tritt, sodass man also mit einem anfänglichen schwachen Chlorüberschuss bei Gegenwart von unterchloriger Säure, sobald der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff mit Chlor unter Bildung von Salzsäure in Wirkung tritt, immer wieder Chlor zum großen Theil regenerieren kann.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink aus neutralen oder schwach sauren Zinksulfatlösungen, darin bestehend, dass man den letzteren zur Verhinderung der Schwammbildung freie Halogene oder solche anorganische oder organische Verbindungen (unterchlorige oder unterbromige Säure, Chlorhydrine der Glykole u. s. w.) zusetzt, die unter Reduction ihr Halogen an nascierenden Wasserstoff abgeben.

Nach Th. Lange & B. Kosmann[1]) wird der schädliche Einfluss des bei der Elektrolyse frei werdenden Sauerstoffes auf das ausgeschiedene Zink dadurch beseitigt, dass man Lösungen von schwefligsaurem Zinkoxyd anwendet, die durch Elektrolyse zerlegt werden in metallisches Zink und schweflige Säure, die jedoch durch den im status nascens sich befindenden frei werdenden Sauerstoff des Zinkoxyds sofort in Schwefelsäure umgewandelt wird. Dasselbe wird erreicht, wenn man andere Zinksalze in Gegenwart von freier schwefliger Säure, gleichviel ob in Gas- oder flüssiger Form, durch Elektrolyse zerlegt. Diesen Vorgang be-

[1]) D. P. 57761 vom 24. 5. 1890; E. P. 8716 vom 5. 6. 1890; A. P. 475402; B. P. 90804 vom 6. 6. 1890.

Digitized by Google

nutzen nun Erfinder gleichzeitig zur Gewinnung von Zink aus gerösteten Erzen auf nassem Wege und ohne dass das Zwischenglied, Zinkoxyd, realisiert wird. Hierzu verfährt man wie folgt: Die gerösteten Zinkerze oder Zinkblende bringt man mit Wasser gemischt in ein Gefäß, am besten in eine rotierende Trommel. Während die Trommel rotiert, lässt man in diese oder auch in das Gefäß, in dem sich die gerösteten, mit Wasser gemischten Zinkerze befinden, die Röstgase einer dem Röstprocess unterworfenen anderen Partie Zinkerze einströmen, möglichst direct in das Wasser. Ist dieses eine Zeit lang geschehen, so kann man nun in demselben Gefäß gleich die elektrolytische Zersetzung während weiteren Einströmens der Röstgase vornehmen oder auch die Flüssigkeit von den Erzen abziehen und in einem separaten Gefäß die abgezogene, jetzt schwefligsaures Zinkoxyd enthaltende Lauge der Elektrolyse unterwerfen und, wenn noch nothwendig, auch in diesem Gefäße noch Röstgase während der Elektrolyse in die Lauge strömen lassen. Doch bildet sich in der Lauge gewöhnlich nur schwefligsaures Zinkoxyd bei richtig geleitetem Röstprocess der die Röstgase liefernden Zinkerze. Es ist selbstverständlich, dass man statt Röstgase aus Zinkerzen auch schweflige Säure direct in Gasform oder als Flüssigkeit zu diesem Process verwenden kann, die sich z. B. bei schwach schweflige Säure haltenden Röstgasen zur Unterstützung dieser mit zur Mitbenutzung empfiehlt, oder wo sie nicht mehr vorhanden sind, z. B. beim Schluss eines Röstprocesses. Nach Beendigung der Elektrolyse trennt man durch Abziehen die Schwefelsäurelösung vom Zink.

Patentansprüche: 1. Die gleichzeitige Darstellung und Gewinnung von metallischem Zink und Schwefelsäure dadurch, dass man entweder eine

Digitized by Google

Lösung von schwefligsaurem Zinkoxyd oder Laugen, welche dieses Salz in Lösung enthalten oder in welchen dasselbe gerade gebildet wird, der Elektrolyse unterwirft; oder auch die Lösungen anderer Zinksalze nur in Gegenwart von freier schwefliger Säure (sowohl in Gas- oder in flüssiger Form) ebenfalls der Elektrolyse unterwirft. 2. Die Anwendung des unter Patentanspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens der gleichzeitigen Darstellung und Gewinnung von metallischem Zink und Schwefelsäure bei den Laugen, welche man erhält, indem man Röstgase von Zinkerzen, welche gerade dem Röstprocesse unterworfen sind, in mit Wasser gemischte, bereits geröstete Zinkerze einströmen lässt und die so erhaltenen, schwefligsaures Zinkoxyd haltigen Laugen der Elektrolyse unterwirft, gleichbleibend, ob man noch während der Elektrolyse solche Röstgase in die Laugen strömen lässt oder nicht, zwecks Gewinnung von metallischem Zink und gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelsäure aus diesen Laugen und der durch die Röstgase in die Laugen etwa frei eingeführten schwefligen Säure.

Eine conc. wässerige Zinkvitriollösung von 37 bis 38° *Bé.*, entsprechend 50% $ZnSO_4 + 7\,aq$, die keine durch metallisches Zink fällbaren Metalle enthalten darf, wird nach O. Lindemann[1]) in einem mit Blei ausgekleideten cubischen Holzgefäß, das später auch als Zersetzungszelle dienen kann, zunächst mit Schwefelwasserstoff gründlich gesättigt. Sobald das Volumen des Niederschlages sich nicht mehr merklich verändert und etwa $^1/_4 - ^1/_2$ vom Rauminhalte des Behälters einnimmt, hebert man die über ihm befindliche saure Lauge ab und neutralisiert sie später mit zinkoxydhaltigen Nebenproducten. Von der Lauge aufgenommene schädliche Bestandtheile sind vor dem Gebrauche durch Zink wieder zu entfernen. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltvitriol wirken jedoch bei der Elektrolyse nicht nachtheilig und sind ohne Einfluss auf die Qualität des Zinks. Auf den Schwefelniederschlag in der Zelle bringt man nun neutrale Zinkvitriollösung von

[1]) D. P. 81640 vom 11. 11. 1894.

Digitized by Google

obiger Concentration und vertheilt den Niederschlag durch Umrühren gleichmäßig in der Flüssigkeit. Alsdann hängt man in das so vorbereitete Bad die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden. Die Anoden sind aus stärkerem, etwa 4 *mm* dickem Blei hergestellt; ihre Entfernung von einander beträgt 10 *cm*. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmäßig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem er eine Stärke von 1—1,5 *mm* erreicht hat, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmäßig beschnittenen Zinkniederschläge ersetzt. Während der Elektrolyse muss der Niederschlag im Bade bisweilen aufgewirbelt werden, was im Großbetriebe wohl am besten durch Circulation der Lauge zu erreichen ist; denn die gute Beschaffenheit der Zinkausscheidungen wird vorzugsweise bedingt von dem im Elektrolyt suspendierten Schwefelzink. Während des elektrolytischen Processes nimmt der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure beständig zu, bis schließlich eine Grenze erreicht ist, bei der kein Zink mehr ausgeschieden wird, weil durch den in der Zelle auftretenden Polarisationsstrom die Wirkung des Hauptstromes geschwächt wird. Dieser Punkt trat ein, als das Bad im Liter 55—56 *g* freie Säure (H_2SO_4) enthielt, und zwar bei $D_{K,qm} = 108{,}5\ A$. Bevor diese äußerste Grenze jedoch erreicht ist, nimmt man sämmtliche Kathoden aus dem Bade und bringt sie unter Wasser, um sie von der Lauge und anhängendem Schwefelzink zu reinigen. Die saure Lauge lässt man zum Absetzen des Niederschlages in ein Klärbassin fließen, beschickt die Zelle

Digitized by Google

wieder mit neutraler Zinksulfatlösung und Schwefelzink und lässt bei eingehängten Elektroden den Strom aufs neue wirken. Nach und nach erleidet auch das Schwefelzink im Bade, und zwar infolge der Einwirkung der frei gewordenen Säure eine Zersetzung. Der Niederschlag verändert zunächst seine physikalischen Eigenschaften, er nimmt eine gelbliche Färbung an, wird dichter und schwerer und setzt sich infolge dessen auch rascher zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird schließlich alles Schwefelzink verbraucht unter Zurücklassung einer schmutziggelb gefärbten Schicht von Schwefel auf der Oberfläche des Bades. Man muss daher dem Bade von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwach saure Zinkvitriollösung nur so lange wirken lassen, als der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge frei werdenden Säure entspricht. Man wird rund 12 *g* Zink aus 1 *cbm* neutraler, mit Schwefelzink gemengter Lauge durch Elektrolyse gewinnen können, bevor man nöthig hat, die Lauge zu wechseln. Setzt man aber den Process weiter fort, so lässt sich — allerdings auf Kosten des beigemengten Schwefelzinks — aus 1 *cbm* neutraler Lauge mindestens die dreifache Menge Metall reducieren, da die äußerste Grenze der Acidität erst bei 56 *g* im Liter erreicht ist. Entscheidet man sich für das letztere, so ist es nöthig, immer einen genügenden Vorrath von Schwefelzink zu haben, zu dessen Darstellung man auch vortheilhaft schwächere Laugen verwenden kann, wie solche durch Nachlaugung zinkarmer Rückstände erfolgen. Bezüglich der Reinheit des elektrolytischen Products wird bemerkt, dass durch die chemische Analyse außer Spuren von anhaftendem Schwefelzink, dessen Fernhaltung durch gründliches

Digitized by Google

Bürsten und Abspülen der Platten jedenfalls auch zu ermöglichen sein wird, keine fremden Bestandtheile darin nachgewiesen werden konnten.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink, dadurch gekennzeichnet, dass der zweckmäßig aus Zinksulfatlösung bestehende Elektrolyt Schwefelzink in suspendiertem Zustande enthält.

Nach dem Verfahren scheint die Phoenix Process Parent Co. zu arbeiten.[1])

A. Pertsch[2]) will die schädliche Sauerstoffentwicklung durch Zusatz von Oxalaten vermeiden.

Als oxydierbare Substanz empfiehlt W. Borchers[3]) die Kresolsulfonsäure, die außerdem den Vortheil hat, wertvolle Nebenproducte, wie Oxybenzoësäuren und Chinone zu liefern.

A. Coehn[4]) will die an der Anode frei werdende Energie dadurch verwerten, dass formierte Accumulatorplatten als Anoden benutzt werden. Dieselben bleiben in dem sich beständig durch Circulation erneuernden Bade, bis sie sich durch starke Sauerstoffentwicklung als hinreichend geladen erweisen. Die Stromstärke muss hierbei derartig reguliert werden, dass sich die für die Ladung der angewendeten Accumulatorplatten normale Stromstärke ergiebt. Die für die Kathode als geeignet erkannte Stromdichte lässt sich dann leicht durch die Abmessung der Kathodenoberfläche erzielen. Vor den Bädern stehen Behälter mit verdünnter Schwefelsäure. Durch eine über den Bädern angebrachte Hebevorrichtung werden die geladenen Accumulatorplatten aus den Zinksulfatbädern in die Schwefelsäurebäder gehoben, wobei Spuren von anhaftendem Zinksulfat ohne Schädigung des weiteren Verfahrens daran belassen

[1]) Vergl. a. El. R. (1891) 29, 335. — [2]) D. P. 66185, ausführlich Bd. 2, S. 33. — [3]) Zeitschr. angew. Ch. 1891, 596. — [4]) D. P. 79237 vom 1. 7. 1893.

Digitized by Google

werden können. Den Accumulatorplatten gegenüber stehen aber nicht wieder Bleiplatten, sondern unveränderliche, z. B. solche aus Kohle. Die Spannung zweier Kohle - Schwefelsäure - Bleisuperoxyd - Elemente ist zur weiteren Zinksulfatzersetzung hinreichend, falls hierbei wieder als Anoden Accumulatorplatten verwendet werden. Es handelt sich in jedem Falle nur darum, die gewünschte Stromdichte durch genügend große Oberflächen herzustellen. Es bietet keine Schwierigkeit, sich durch die Tagesarbeit bei der Zinkzersetzung ohne jedes Mehr an Kraftaufwand genügenden Strom für die Fortsetzung der Elektrolyse während der Nacht zu verschaffen. Da auch bei dieser wieder Accumulatorplatten geladen werden, so reduciert sich die von der Dynamomaschine zu leistende Arbeit lediglich auf die Deckung jenes Kraftverlustes, der an der sich polarisierenden negativen Accumulatorplatte stattfindet. Diese Polarisation kann durch Erwärmung der Schwefelsäure mittels am Boden ruhender Röhren auf ein geringes Maß herabgesetzt werden.

Patentanspruch: Elektrolyse von Salzen, deren Säureradical Sauerstoff abgibt, dadurch gekennzeichnet, dass als Anoden formierte Accumulatorplatten benutzt werden.

δ) Mechanische Mittel zum Compactmachen des Niederschlages.

In allen Fällen, wo das Auftreten von Wasserstoff den Grund für die incohärente bis schwammige Form der Metallniederschläge bildet, hat sich nach A. Coehn[1]) die Anwendung intermittierenden Stromes als vortheilhaft erwiesen. Die Anzahl der Stromunter-

[1]) D. P. 75482 vom 1. 7. 1893.

Digitized by Google

brechungen ist nach der Menge des sich bei constantem Strome entwickelnden Gases zu bestimmen. Bei der Elektrolyse von Zinksulfat z. B. ließ sich ein compacter starker Niederschlag mit etwa 50 Unterbrechungen in der Minute erzielen bei $D_{qm} = 50\,A$. Um nicht nur einen Theil der Arbeitszeit für die Elektrolyse nutzbar zu machen, lässt man keine eigentliche Unterbrechung des Stromes, sondern eine beständige Umschaltung von einer Bädergruppe zur anderen stattfinden. Eine rotierende Trommel besteht zur Hälfte aus irgend einem nichtleitenden festen Material. Auf dieser Trommel, die durch ihre metallische Achse mit der Stromquelle verbunden ist, liegen wie auf einem Commutator zwei Bürsten, von denen die eine zu der einen, die andere zu der anderen Bäderreihe führt. Natürlich können auch drei und mehr Reihen von Bädern in der angegebenen Weise geschaltet werden.

Patentansprüche: 1. Elektrolytische Metallabscheidung, gekennzeichnet durch Anwendung eines intermittierenden Stromes. 2. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1., bei welcher während der Ausschaltung einer Bäderreihe stets eine andere eingeschaltet wird.

Das Zink hat nach C. Hoepfner[1]) in sehr hohem Maße die Neigung, an solchen Stellen der Kathode, wo die Stromstärke verhältnismäßig gering ist, oder wo die Lauge zinkärmer oder basisch geworden und infolge dessen auch der Stromübergang erschwert ist, Schwamm zu bilden; wo die Stromstärke dagegen verhältnismäßig zu groß und die Lauge normal ist, Zacken zu erzeugen. Beides ist aber zu vermeiden. Die unlöslichen Kohlenanoden, besonders aber solche aus geschnittenem Retortengraphit, sind nun kaum anders als in unregelmäßigen Stücken zu haben, die eine ungleichmäßige

[1]) D. P. 91513 vom 28. 6. 1893.

Digitized by Google

Vertheilung des Stromes zur Kathode und in der Kathode begünstigen. Die schlechte Leitungsfähigkeit der Kohle hat außerdem zur Folge, dass im oberen, dem metallischen Contact am nächsten befindlichen Theil der Kohle eine verhältnismäßig bedeutend größere Menge Strom durch die Flüssigkeit unter Zersetzung dieser hindurchgeht, als durch deren untere Hälfte, wodurch am oberen Theil der Kathode anfangs also größere Stromstärken herrschen als am unteren Theil. Es wird also am oberen Theil anfangs die größere Neigung zur Zackenbildung vorhanden sein, hier aber gerade am gefährlichsten werden, denn im oberen Theil sammelt sich das gasförmige Chlor, so dass an diesem Theil eine Verletzung der Membran den Austritt des Chlors in ganz erheblichem Maße begünstigt. Es wird wegen dieser ungleichmäßigen Stromvertheilung auch ein ungleichförmiges Zink erzeugt, und werden hierbei die oberen Schichten stärker entzinkt. Um nun derartige Schwierigkeiten zu vermeiden, wird die Kathode beweglich gemacht. Sie besteht aus einer Scheibe, die auf einer nicht zu langsam rotierenden Welle befestigt ist. Die Welle befindet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, sodass stets mehr als die Hälfte (im allgemeinen $^1/_2$—$^2/_3$) der Scheibenfläche sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet und bei jedem Umgange sämmtliche Punkte der Scheibe mit Luft in Berührung kommen. Durch den Sauerstoff der Luft wird das Zink hierbei nicht oxydiert, wenn man mit höheren Stromdichten arbeitet, ja es werden sogar die schädlichen Wasserstoffbläschen auf der Zinkoberfläche in der einfachsten Weise mechanisch und selbstthätig entfernt. Außerdem kann man die verticalen Scheibenkathoden ganz mühelos einer fortdauernden Besichtigung unter-

Digitized by Google

werfen und durch außerhalb des Bades angebrachte horizontale Holzleisten o. dergl. die Flächen der Kathodenscheiben mit Leichtigkeit und Sicherheit überall von Zacken befreit halten, wozu es erheblichen Kraftverbrauches nicht bedarf. Die reinen Zinklösungen werden in neutralem oder schwachsaurem Zustande an den beschriebenen Kathoden eines Bades mit verticalen Zellen und unlöslichen Anoden bei Anwendung hoher Stromdichte elektrolysiert, wobei die Anoden von einer Chloridlösung, wie Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, umgeben und von den Kathoden durch Membranen getrennt sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Laugen, darin bestehend, dass man die Zinklaugen, gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung, mit unlöslichen Anoden, die von einer Chloridlösung umgeben sind, an Kathoden elektrolysiert, die auf einer oberhalb des Laugenspiegels befindlichen drehbaren Welle senkrecht angeordnet sind, zum Zwecke der Erleichterung der Wasserstoffbläschenbeseitigung, der Gewinnung von Zink gleichmäßig guter Beschaffenheit, sowie von verwertbarem Chlor unter Vermeidung der Zackenbildung und damit einer Verletzung der Membranen.

Einen Apparat mit rotierenden Kathoden beschreibt auch Le Roy Bridgman.[1])

Die fein gepulverten und mit 25—50% Zinkblende gemischten complexen Erze röstet Sh. O. Cowper-Coles[2]) todt und laugt mit Wasser aus. Aus dem zurückbleibenden Erze werden Zink- und Kupferoxyd gelöst durch Behandeln mit Wasser, das 6 *g* Schwefelsäure auf 1 *kg* enthält, unter Beihilfe des Stromes. Die Lauge wird über Zink- und Kohle- oder Eisen- und Kohlestückchen oder einem Gemisch aller von Kupfer befreit, angesäuert und so lange wieder verwendet, bis sie 120

[1]) A. P. 526482 vom 25. 9. 1894; E. P. 16696 u. 16697 vom 1. 9. 1894; Näheres Bd. 3 bei Silber. — [2]) E. P. 5943 vom 10. 3. 1898.

Digitized by Google

bis 180 *g* Zinksulfat auf 1 *l* enthält. Dann wird sie zwischen Bleianoden und verticalen rotierenden Scheiben aus Gusseisen oder Aluminium [1]) als Kathoden elektrolysiert. Aus dem noch rückständigen Erz wird Blei durch Natronlauge (180 *g* in 1 *l*) ausgezogen, wobei man Kalk zufügt, um nicht zu viel Natron durch Bildung von Carbonat oder Silicat zu verlieren. Die Lösung kann elektrolysiert werden. Schließlich gewinnt man noch Gold und Silber aus den Erzen durch Cyanid. Die Erzeugung von Bleisulfit und Bleiweiß aus der Plumbatlösung kann auch [2]) erfolgen. Der Process wird von D. Tommasi [3]) mit Unrecht als eine Copie seines eigenen [4]) angesprochen.

Auch F. Hurter und The United Alkali Co. [5]) verwenden bewegliche Kathoden. [6]) Sie bestehen aus Eisencylindern, die sich um eine senkrechte Achse drehen. Von den offenen Kathodenräumen sind die geschlossenen Anodenzellen durch Diaphragmen getrennt. Öffnungen für die Circulation der Zinkchloridlösung und für die entwickelten Gase sind vorhanden. Der Niederschlag wird von den Kathoden durch Eintauchen in geschmolzenes Zink entfernt.

Um bei elektrolytischen Fällungen aus Lösungen oder aus dem Schmelzfluss die Metalle, namentlich Zink, in compacter Form zu erhalten, bearbeitet F. E. Elmore [7]) den Niederschlag während seines Entstehens mit Glättern und entfernt die Gasblasen von den Kathoden. Diese können aus rotierenden Scheiben bestehen. Pa-

[1]) Ind. a. Ir. (1898) 25, 492; vergl. a. El. Rev. (1898) 43, 265. — [2]) E. P. 14137 vom 25. 6. 1898. — [3]) El. Rev. (1898) 43, 971. — [4]) Vergl. Bd. 3 bei Silber. — [5]) E. P. 28764 vom 15. 12. 1896. — [6]) Zur Goldgewinnung wurden solche nach W. Gibbings [El. Rev. (1899) 44, 10] schon 1889 in Süd-Wales benutzt. — [7]) E. P. 15831 vom 3. 12. 1886.

Digitized by Google

rallel mit ihrer Achse befindet sich ein Stab, der die Glätter trägt und mechanisch gehoben oder gesenkt wird, damit die ganze Oberfläche der Kathoden bearbeitet werden kann. Zwischen diese reichen durchlöcherte Zweigarme von Röhren, durch die der Elektrolyt gegen die Oberfläche der Kathoden gepresst wird. Zur Entfernung der Gasblasen können auch Reibzeuge oder Bürsten dienen.

c) Quecksilber als Kathode.

In alkalischer Lösung von Zinkoxyd gebrauchen W. S. Squire und S. C. C. Currie [1]) Quecksilber als Kathode. Das Quecksilber des Amalgams wird dann abdestilliert. Durch die Quecksilberkathode wird zwar die Wasserstoffentwicklung und damit das Schwammigwerden des Zinks vermieden. Aber die unvermeidlichen Quecksilberverluste dürften nach M. Kiliani [2]) kaum durch den niedrigen Preis des Zinks gedeckt werden.

Bei dem Verfahren von L. Mond, [3]) bei dem die Amalgame der Alkalimetalle zur Abscheidung von Metallen aus ihren Lösungen in Alkalien, insbesondere von metallischem Zink aus Lösungen von Natriumzinkat benutzt werden, wird zum Unterschiede von älteren Verfahren [4]) ohne jede Wasserstoffentwicklung gearbeitet. Man bringt das Amalgam in ein Gefäß, das eine alkalische Metalloxydlösung, z. B. Zinkoxyd in Ätznatronlösung, enthält, und in dem sich gleichzeitig ein Stück Metall, z. B. Eisen oder Zink, befindet, das gegen das Amalgam elektronegativ ist. Jenes taucht theilweise

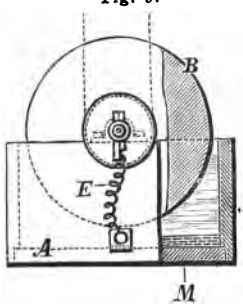
---

[1]) E. P. 12249 vom 27. 9. 1886; E. P. 12630 vom 5. 10. 1886. — [2]) F. El. (1888) 2, 121. — [3]) D. P. 88443 vom 28. 6. 1895; E. P. 12018 vom 20. 6. 1895. — [4]) Vergl. z. B. D. P. 80300 u. Schweiz. P. 6045.

Digitized by Google

in das Amalgam ein oder ist durch einen innerhalb oder außerhalb der Lösung befindlichen metallenen Leiter der Elektricität mit dem Amalgam leitend verbunden. Das Zinkoxyd wird reduciert, das Natrium wird oxydiert und das gebildete Zink wird auf dem Metallstück niedergeschlagen. Damit der Niederschlag dicht und rein wird, rotiert das Metall, auf dem der Niederschlag sich bildet, in Gestalt eines Cylinders oder dergl., in dem die Zinklösung enthaltenden Gefäße. In einem dazu geeigneten Apparat ist *A* (Fig. 9) ein Behälter aus isolierendem Material und auf geeignete Weise gegen die Einwirkung des Inhaltes geschützt. *B* ist ein rotierender Cylinder aus Eisen, Kupfer oder dergl., zum Theil in die Flüssigkeit eingetaucht, die aus einer alkalischen Lösung von Zinkoxyd besteht. *M* ist eine Schicht von Natrium- oder Kaliumquecksilberamalgam und *E* ist die leitende Verbindung zwischen dem Cylinder *B* und dem Quecksilberamalgam *M*. Das oxydierte Natrium vermischt sich mit der in dem Gefäße enthaltenen Ätznatronlösung. Diese Lösung kann nach mehr oder weniger vollständiger Entfernung des Zinks zur Lösung von Zinkoxyd dienen welche Lauge dann wie oben angewendet wird. Es können eine Anzahl Reductionsgefäße, wie sie oben beschrieben sind, angewendet werden, wobei entweder eine gleichzeitige oder eine aufeinander folgende Wirkung erfolgen kann. Man kann ferner die Reductionsgefäße mit elektrolytischen Zellen verbinden, in denen das Chlorid zersetzt und das Amalgam gebildet wird, indem das Quecksilber, das in den Reduc-

Fig. 9.



Digitized by Google

tionsgefäßen vom alkalischen Metall befreit wird, zur Aufnahme einer neuen Quantität Alkalimetalls behandelt und hierauf wieder in den Reductionsgefäßen verwendet wird.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen, insbesondere von Zink, aus ihren Lösungen in Alkalien, darin bestehend, dass man in derartige Lösungen das Amalgam eines Alkalimetalles mit Quecksilber und ein mit dem Amalgam leitend verbundenes Stück Metall einführt, welches Metall gegen das Amalgam elektronegativ ist, wobei das Alkalimetall des Amalgams oxydiert, das Metalloxyd reduciert und das reducierte Metall auf dem als negativen Pol wirkenden Metallstück elektrolytisch niedergeschlagen wird.

d) Gewinnung und Reinigung der Laugen. [1])

J. Brock, A. E. Wareing und F. Hurter [2]) wollen vor der Elektrolyse die Schwefelsäure, die durch Rösten sulfidischer Erze in die Zinkchloridlaugen gelangt, durch Calcium-, Strontium- oder Bariumchlorid fällen und fremde Metalle durch Zusatz von Zinkoxyd entfernen.

Zinkblende und andere Erze oder Materialien, die Schwefelzink enthalten, vermengt C. Hoepfner [3]) mit Sauerstoffsäuren des Stickstoffs, insonderheit Salpetersäure, und mit Wasser und Salzsäure oder aber mit Salzsäure entwickelnden Stoffen bei oder ohne Luftzutritt. Dies muss in solchen mäßigen Concentrationen und Temperaturen geschehen, dass möglichst alle dabei verwendete Salpetersäure in Form von leicht regenerierbaren nitrosen Gasen abdestilliert, eine Oxydation des Schwefels, sowie eine zu weit gehende Reduction der Salpetersäure vermieden wird und neben freiem Schwefel

---

[1]) Vergl. a. Hammond, E. P. 10868 (1886); Croselmire, E. P 4286 (1888). — [2]) E. P. 22826—22828 vom 24. 11. 1894. — [3]) D. P. 86543 vom 4. 4. 1895; vergl. E. P. 24573 vom 3. 11. 1896.

Digitized by Google

eine Lösung von Chlorzink zurückbleibt. Die Chlorzinklösung wird durch Eindampfen oder durch Abkühlen von Natriumsulfat befreit, dann von Metallen, die elektronegativer als Zink sind, sowie von etwaigen anderen schädlichen Stoffen gereinigt und schließlich elektrolysiert. Der größte Theil des in der Lösung enthaltenen Chlorzinks wird durch die Elektrolyse zersetzt und reines Zink und Chlor gewonnen. Die zurückbleibende verdünnte Chlorzinklösung wird bei der oben angegebenen Behandlung von Zinkblende, bezw. der Regenerierung der Salpetersäure wieder als Verdünnungsmittel benutzt. Dadurch wird dann auch ein etwaiger Restgehalt derselben an Salpetersäure wieder nutzbar gemacht. Es ist aus ökonomischen Gründen zweckmäßig, dieses Verfahren durchweg mittels kochsalzhaltigen Chilisalpeters, Kochsalz und Schwefelsäure auszuführen und die regenerierte reine Salpetersäure lieber für sich zu verwerten. Das Kochsalz kann natürlich auch durch Chlorkalium, Chlormagnesium oder andere geeignete Chloride ersetzt werden. Nach diesem Verfahren kann man natürlich auch Zinksulfat oder Zinkacetat oder -nitrat bilden. Ebenso wie Zink können auch andere Metalle, wie solche in zinkhaltigen oder in anderen Erzen enthalten sind, extrahiert und als Sauerstoffsalze oder Chloride in Lösung gebracht werden, so insonderheit Blei zu Chlorblei, Kupfer zu Kupferchlorid, Nickel zu Chlornickel, Silber zu Chlorsilber, Eisen zu Eisenchlorid, die sämmtlich alsdann, eventuell nach vorheriger durch schweflige Säure bewirkter Reduction zu Chlorür elektrolytisch oder durch metallisches Zink oder wie Eisenchlorid durch Zinkoxyd oder die entsprechenden Oxyde anderer Metalle zerzetzbar sind, wodurch wieder Chlorzink, bezw. andere Metallsalze entstehen. Bei diesem Verfahren kann auch

Digitized by Google

freier Schwefel gewonnen werden. Vor der Anwendung der Salpetersäure wird zweckmäßig das Erz behufs Entfernung von alkalischen Erden sowie säurelöslichen Sulfiden mit Säuren, wie Salzsäure, behandelt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelmetallen, insbesondere Schwefelzink, in der Weise, dass dieselben nöthigenfalls nach vorheriger vorbereitender Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, eventuell bei Luftzutritt mit einem Gemisch von Salpetersäure oder Salpetersäure entwickelnden Stoffen und Salzsäure oder Salzsäure gebenden Stoffen oder mit Schwefelsäure oder schwefliger Säure oder mit Essigsäure derart behandelt werden, dass möglichst alle Salpetersäure in Form von leicht regenerierbaren nitrosen Gasen entweicht, eine zu weitgehende Reduction der Salpetersäure vermieden wird und neben freiem Schwefel eine Metallösung, z. B. Metallchlorid, bezw. -sulfat, -acetat oder -nitrat zurückbleibt, welche nach Abscheidung von schädlichen Verunreinigungen, z. B. Alkalisulfaten, zwecks Gewinnung von reinem Metall elektrolysierbar ist, worauf die nach der Elektrolyse zurückbleibende verdünnte Metallösung wieder als Verdünnungsmittel der Salpetersäure oder der Schwefelsäure benutzt werden kann. 2. Die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1. auf schwefelkieshaltige Erze in der Weise, dass Eisenoxydsalze gebildet werden, woraus dann durch Metalloxyde durch Umsetzung Metallsalze, z. B. Zinksulfat oder Zinkchlorid, dargestellt werden können.

Natürliche oder künstlich hergestellte Stoffe, die Zink als Carbonat enthalten, werden nach C. Hoepfner [1]) unter Bewegung mit einer Lösung von Chlorcalcium, die genügend heiß und concentriert ist, gemischt, und zwar vortheilhafterweise unter Druck in einem Kessel oder einer Retorte, wobei Kohlensäure eingeleitet werden kann. Die Chlorzinklösung wird mit Zink methodisch angereichert, dann von anderen etwa in ihr enthaltenen Metallen, die elektronegativer sind als Zink, befreit und schließlich unter Benutzung unlöslicher Anoden der Elektrolyse unterworfen, wobei ökonomischerweise

[1]) D. P. 85812 vom 14. 2. 1895; E. P. 11724 vom 16. 6. 1894.

Digitized by Google

nicht alles Zink gefällt wird. Es empfiehlt sich vielmehr, einen in der Lauge zurückgelassenen Rest durch Kalk oder Sulfide niederzuschlagen. Man erhält dadurch Zinkoxydhydrat, bezw. -sulfhydrat. Kochsalz oder andere Kali- oder Natronverbindungen können ohne Schaden in der zu elektrolysierenden Flüssigkeit vorhanden sein. Um nicht zu große Quantitäten der Lösung in dem feinen Pulver der extrahierten Erze zu verlieren und um unbequeme Endlaugen zu beseitigen, können die Erzrückstände mit reinem Wasser oder schwachen Lösungen ausgewaschen und die so erhaltenen Lösungen in einem Kessel concentriert werden. Auf gleiche Weise kann man auch mit den durch die Elektrolyse ärmer gewordenen Lösungen verfahren. Auf die oben beschriebene Art wird das Kochsalz und die anderen Kali-, bezw. Natronverbindungen, die in der ursprünglichen Lösung von Chlorcalcium eventuell enthalten sind, wiedergewonnen und auch die für die Verdampfung der Lösung aufgewendete Wärme gleichzeitig in anderer Weise nutzbar gemacht. Das in der Lösung enthaltene Kochsalz, bezw. Chlorkalium kann auch bei der Umsetzung von Zinksulfat in Chlorzink und Sulfate der Alkalien Verwendung finden. Zum Auslaugen des Zinks kann man bisweilen, besonders wenn das elektrolytisch erzeugte Chlor zur Chloratfabrikation nach dem Magnesiaverfahren verwendet werden soll, auch Chlormagnesiumlaugen oder auch Carnallitlaugen, anwenden. Diese Lösungen werden dabei, soweit nöthig, mit Kalkhydrat gemischt, wodurch Chlorcalcium und Magnesiumoxyd entsteht.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Auslaugung von Stoffen, welche Zink als Carbonat enthalten oder in denen das Zink als Oxyd vorhanden, aber in Carbonat verwandelbar ist, mit Chlorcalciumlösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in geschlossenen Gefäßen unter

Digitized by Google

mehr als atmosphärischem Druck, gegebenenfalls unter Zuführung von Kohlensäure erfolgt. 2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1. zur Herstellung der Chlorzinklösungen die Mitbenutzung von Chlormagnesium- oder Carnallitlaugen.

Um kohlensaures Zink künstlich aus Zinkoxyd oder aus solchen Stoffen, die letzteres in freiem Zustande enthalten, zu gewinnen, werden jene nach C. Hoepfner[1]) mit Magnesiumchlorid- oder Chlorzinklösung behandelt. Diese so erhaltene basische Lösung von Zinkoxyd, bezw. das aus ihr durch Abkühlung oder Verdünnung sich ausscheidende Zinkoxydhydrat wird dann weiter mit Kohlensäure behandelt. Die benutzte Chlorzink-, bezw. Magnesiumchloridlösung kann stets wieder zur Lösung von Zinkoxyd verwendet werden. Besser noch kann zur Vereinfachung des Verfahrens von Anfang an ein Gemisch von Chlorcalcium mit Chlorzink oder Magnesiumchlorid zur Auslaugung verwendet werden, oder überhaupt ein Gemisch von Chlorcalcium mit einem neutralen Chlorid, das die Fähigkeit hat, Zinkoxyd aufzulösen. Hiefür können bisweilen auch Salmiak, Eisenchlorür oder Eisenchlorid in Betracht kommen. Die Lösung wird von den etwa vorhandenen Metallen, die elektronegativer sind als Zink, gereinigt und dann elektrolytisch auf Zink verarbeitet, bis alles Zink oder der größte Theil niedergeschlagen ist. Die Lösung kann dann nach Zusatz einer genügenden Menge Chlorcalcium oder nachdem sie, z. B. durch Verdampfen, concentriert worden ist, zur Auslaugung weiterer Zinkerze benutzt werden. Zum Laugen lassen sich auch Nebenproducte anderer Fabrikationen, falls sie genügende Mengen obiger Chloride aufweisen, ohne Nachtheil benutzen, z. B. die Chlorkaliummutterlaugen, die Magne-

[1]) D. P. 86153 vom 10. 4. 1895; Zus. z. D. P. 85812.

Digitized by Google

siumchlorid enthalten, ferner die Mutterlaugen der Kaliumchloratfabrikation, der Sodafabrikation (Ammoniakverfahren), die Chlorcalcium enthalten, schließlich auch die Mutterlaugen solcher Extractionsprocesse (wie z. B. bei Kupfer- und Nickelerzen), die Eisenchlorür oder Eisenchlorid aufweisen. Auch durch kaustische Soda, Potasche, Ammoniak oder deren Carbonate lässt sich in ganz analoger Weise mit den anfangs genannten Erzen oder Stoffen eine basische Zinkoxydlösung bilden. Es wird dann, wie oben beschrieben, durch Kohlensäure das Zinkoxyd als Zinkcarbonat gefällt und nach dem Hauptpatent in Chlorzink übergeführt, worauf die zurückbleibende Alkalilösung wieder alkalisch gemacht und zur Auslaugung benutzt werden kann. Zur Beschleunigung der oben beschriebenen Operationen ist es vortheilhaft, die Lösungen zu erhitzen und die Auslaugung unter Druck vorzunehmen, sowie Apparate zu verwenden, die ein inniges Vermischen der Stoffe und gleichzeitiges fortwährendes Zerreiben des Erzes ermöglichen. Je nach der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Erze und ihrem Gehalt an Zink wird die erforderliche Temperatur, der nöthige Druck und die Zeitdauer verschieden sein.

Patentanspruch: Eine Ausführungsart der Zinklaugerei nach D. P. 85812, gekennzeichnet durch die Umwandlung von Zinkoxyd in Carbonat in der Weise, dass zinkoxydhaltige Materialien mit Lösungen von Salzen (Chlorzink, Magnesiumchlorid, Eisenchlorid u. s. w.) oder Alkalien oder alkalischen Erden, die Zinkoxyd zu lösen vermögen, und die entstehenden basischen Lösungen mit Kohlensäure behandelt werden.

Schon Chr. Heinzerling[1]) laugt Zinkoxyd mit Magnesiumchloridlaugen. Die gerösteten Erze oder zinkoxydhaltigen Producte werden je nach dem Zinkoxyd-

[1]) D. P. 64435 vom 30. 3. 1892.

Digitized by Google

gehalt mit der 7-—14fachen Menge Chlormagnesiumlauge zweckmäßig von 1,26—1,29 spec. Gew. entweder in offenen oder geschlossenen Gefäßen, am besten unter 2—3 atm. Druck, vortheilhaft unter Rühren, einige Zeit gekocht, bis die Lösung des Zinkoxyds erfolgt ist. Geschieht das Kochen in offenen Gefäßen, so muss, damit sich kein Magnesiumoxychlorid bildet, das verdampfende Wasser wieder ersetzt werden. Die zur Extraction verwendete Chlormagnesiumlauge muss, wenn sie möglichst viel Zinkoxyd lösen soll, möglichst wenig Magnesiumoxychlorid enthalten. Nach dem Kochen wird die Lauge von dem Rückstand getrennt, der wenn nöthig nochmals auf dieselbe Weise behandelt wird. Die zinkoxydhaltige Chlormagnesiumlauge wird mit D_{qm} = über 200 *A*. und möglichst kalt der Elektrolyse unterworfen. Die nach der Ausscheidung des Zinks verbleibende Chlormagnesiumlauge wird, nachdem sie auf den richtigen Concentrationsgrad gebracht worden ist, zur Extraction wieder verwendet.

Patentanspruch: Gewinnung von Zink aus Zinkoxyd im freien Zustande enthaltenden Materialien durch Extraction mit conc. Chlormagnesiumlauge und elektrolytische Fällung, unter Wiederverwendung der entzinkten Chlormagnesiumlösung zur Extraction, wobei die Extractionsrückstände zur Eisengewinnung verwendet werden können.

Zinkische Bleierze behandelt C. Hoepfner[1]) mit Kupferchloridlösung, die höchstens 4% Kupfer enthält, oder mit Eisenchloridlösung, in der 4—10% Metall sind, bei 60—80°. Dadurch wird vorwiegend nur Bleisulfid zersetzt. Mit dem Bleichlorid geht beim Auslaugen auch Silber in Lösung, während Zinksulfid zurückbleibt. Es wird in Chlorid übergeführt, das zur Elektrolyse gelangt. Das Kupfer in der Lösung wird von Zeit zu

[1]) E. P. 8328 vom 26. 4. 1895.

Digitized by Google

Zeit gefällt. Ebenso werden Silber und Gold durch geeignete Reagentien abgeschieden.

Gemischte Erze behandeln H. R. Lewis und C. Gelstharp[1]) in heißer Lösung von Eisenchlorid, anderen Chloriden oder Salzsäure mit Chlor. Der Blei, Silber und Gold enthaltende Rückstand wird verschmolzen. Die Lösung wird durch Kupfer- oder Zinkoxyd vom Eisen, durch Kupfer oder Zink vom Gold und Silber befreit und dann zur Abscheidung des Zinks oder Kupfers elektrolysiert.

Die Verarbeitung geschwefelter Zinkerze, die beträchtliche Mengen Blei, Silber, Arsen und Eisen enthalten, auf reines Zinkoxyd, das dann in Schwefelsäure gelöst eine zur elektrolytischen Fällung geeignete Lauge gibt, beschreibt Burnstine.[2])

Um aus minderwertigem Erz eine möglichst reine Sulfatlösung des Zinks von beliebigem Concentrationsgrade zu gewinnen, wird nach P. C. Choate[3]) zunächst eine vorläufige Sulfatlösung der löslichen Bestandtheile des Erzes hergestellt, und nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile zur Krystallisation verdampft. Hierauf bringt man das Product in einen Muffelofen und erhitzt es unter Umrühren in einer ausreichend oxydierend wirkenden Atmosphäre auf 250—500° C., ohne das Zinksulfat zu zersetzen. Durch diese Röstung wird die ganze Masse wasserfrei gemacht; diejenigen metallischen Bestandtheile, die flüchtiger als Zink sind, werden verflüchtigt und ausgetrieben; diejenigen, die weniger flüchtig als Zink sind, werden in solche Formen (größten-

[1]) E. P. 17190 (1895). — [2]) F. P. 214050 vom 10. 6. 1891. — [3]) D. P. 77567 vom 9. 1. 1894; E. P. 456 (1894); A. P. 512361 vom 9. 1. 1894; vergl. E. P. 8085 vom 24. 4. 1894; A. P. 473186; El. Rev. (1894) 35, 251.

Digitized by Google

theils Oxyde) übergeführt, die in Wasser unlöslich sind. Nach Beendigung des Röstens wird das Product nach dem Abkühlen mit Wasser behandelt, wobei nur Zinksulfat aufgelöst wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Bereitung einer Zinklösung, darin bestehend, dass man aus Zinkerz eine Sulfatlösung herstellt, aus dieser durch Verdunstung und Krystallisation die Salze abscheidet und letztere soweit erhitzt, dass diejenigen Metalle, welche flüchtiger sind als Zink ausgetrieben werden, die weniger flüchtigen in solche Verbindungen übergeführt werden, die in Wasser nicht löslich sind, das Zinksulfat dagegen unverändert bleibt, worauf man dieses mit Wasser auflöst.

Nach einem anderen Vorschlage desselben Erfinders[1]) erhält man auch eine reine Zinklösung, wenn man sie vor der eigentlichen Elektrolyse mit dem Strome behandelt und die im Bade frei werdende Säure mit von seinen löslichen ausfällbaren Unreinigkeiten befreitem oxydierten Zinkrauche[2]) neutralisiert. Dieser wird vorher durch eine mäßige Röstung von beiläufig 250—450° in irgend einem Muffelofen erwärmt und von seinen flüchtigen Bestandtheilen gereinigt. Die Stromdichte muss bei Reinigung der Lösung mindestens so groß, sollte eher aber noch etwas größer sein als die Dichte des Stromes, der später bei Fällung des reinen metallischen Zinks in Anwendung kommen soll. Tritt der Strom in Wirkung, so werden einige der fällbaren Unreinigkeiten im Bade auf der Kathode niedergeschlagen, während die übrigen durch die Stromwirkung und die eintretenden secundären Reactionen als Niederschläge im Bade ausgefällt werden. Zur Neutralisation der durch die Stromwirkung frei gewordenen Säure kann der

[1]) D. P. 80032 vom 9. 1. 1894; E. P. 7378 vom 9. 4. 1892; F P. 221019 vom 19. 4. 1892; A. P. 512362 vom 9. 1. 1894; vergl. A. P. 518711 und 518732 vom 24. 4. 1894. — [2]) Vergl. vorher Ashcroft, Höpfner, Cowper Coles.

Digitized by Google

Rauch direct in das Bad eingeführt werden, oder die an die Oberfläche des Bades steigende freie Säure kann beständig in einem besonderen Behälter abgezogen und dann, nachdem sie mit dem Rauche abgestumpft worden ist, wieder in das Fällungsgefäß zurückgeführt werden. Wenn das angewendete Zinklösungsmittel gleichzeitig ein Bleilösungsmittel sein sollte, so muss genügend Schwefelsäure in das Bad gebracht werden. Ein continuierlicher Betrieb lässt sich dadurch erreichen, dass man die im Zinkbade frei werdende Säure mit dem von löslichen fällbaren Unreinigkeiten befreiten oxydierten Zinkstaub immer wieder regeneriert..

Patentanspruch: Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege, darin bestehend, dass man die Lösungen behufs Fällung und Ausscheidung der fällbaren Unreinigkeiten der Einwirkung eines elektrischen Stromes aussetzt und gleichzeitig die Wiederlösung der erwähnten Unreinigkeiten durch Abstumpfen der im Bade frei werdenden Säure mittels eines von seinen flüchtigeren löslichen Bestandtheilen befreiten oxydierten Zinkstaubes verhindert.

B. Mohr[1]) erhält den Elektrolyten durch Schmelzen der sulfidischen Erze, die Zink, Blei und andere Metalle enthalten, mit saurem Alkalisulfat und Auslaugen mit heißem Wasser. Ist Eisen zugegen, so wird das Erz erst geröstet und dann mit heißer concentrierter Lösung von Alkalibisulfat ausgelaugt. Silber wird vor der Elektrolyse entfernt.

Kalk- und magnesiumhaltige Zinkerze geben Elektrolyte, die bei anhaltendem Process immer reicher an alkalischen Erden werden und sich trotz verhältnismäßig hohen Zinkgehaltes nicht mehr verwenden lassen. Man muss die Erze deshalb vor der Elektrolyse von jenen beiden oder ähnlichen elektropositiveren Bestandtheilen

[1]) E. P. 13169 vom 15. 6. 1896; A. P. 588076.

Digitized by Google

befreien, bezw. diese in unlöslichen, also nicht mehr schädlichen Zustand überführen. Bei blendehaltigem Material muss nach G. Nahnsen[1]) der Röstprocess so geleitet werden, dass mehr Sulfat gebildet wird, als wie es für gewöhnlich der Fall ist. Hierauf wird das Röstgut ausgewaschen. Bei diesem Waschprocess, der durch Umrühren und Erwärmen zu unterstützen ist, setzt sich Zinkvitriol mit Kalk und Magnesia, soweit sie durch den Röstprocess nicht selbst schon sulfatisiert sind, zu Gips und Magnesiumsulfat um. Letzteres wird durch das Auswaschen vollständig entfernt, der Gips dagegen bleibt überwiegend im Röstgut zurück, aber ohne jede Schädigung. Wenn der Elektrolyt einmal mit Gips gesättigt ist, was, nebenbei gesagt, den Niederschlag nicht schädigt, so ist er nicht mehr imstande, weitere Quantitäten Gips aufzunehmen. Ist aber mehr Zink bei dem Röstprocess sulfatisiert, als dem Gehalt an Kalk und Magnesia entspricht, so wird dieser überschüssige Zinkvitriol ebenfalls durch die Auswaschung entfernt und kann für kalk- und magnesiahaltige Galmeie verwendet werden, um diese beiden Bestandtheile zu sulfatisieren und unschädlich zu machen. Die neue Röstung stellt sich etwas theurer als die sonst übliche. Aber auch in dem Röstgut wie es sonst zumeist gewonnen wird, bietet die Unschädlichmachung der elektropositiven Bestandtheile keine wesentlichen Schwierigkeiten. Wenn die im Röstgut vorhandenen Schwefelsäureverbindungen nicht genügen, bei Behandlung mit Wasser Kalk und Magnesia zu sulfatisieren, so ist das Röstgut auszuwaschen, indem man die diesen Materialien entsprechende Menge Säure dem Waschwasser hinzufügt. An Stelle

[1]) D. P. 77127 vom 13. 9. 1893.

Digitized by Google

der Säuren sind auch Zink- und Eisenoxydsalze verwendbar, wobei Zink- oder Eisenoxyd gefällt wird. Sehr empfiehlt sich zu diesem Zwecke der in den Canälen der Röstöfen sich ansammelnde, stark zinkvitriolhaltige Flugstaub, der durch diesen Waschprocess zugleich mit in eine für die Elektrolyse geeignete Form, in Zinkoxyd, übergeführt wird und so weit besser verwendbar ist als früher. Dieses Auslaugen wird in analoger Weise auch bei kalk- und magnesiahaltigen Galmeien angewendet. Aus den bisherigen Ausführungen geht schon hervor, dass speciell auch die wertvolleren Magnesiumverbindungen in wasserlösliche Salze übergeführt werden. Ihre weitere Nutzbarmachung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Auch geht fast sämmtliches Kadmium der Erze in Lösung, da dieses vor dem Zinkoxyd gelöst wird, bezw. das Kadmiumoxyd aus Zinksalzlösungen Zinkoxyd ausfällt. Durch Zusatz von Schwefelnatrium kann ohne erhebliche Mühe das Kadmium aus den Waschwässern als Schwefelkadmium gewonnen werden. Ein Eisengehalt der Erze, vorausgesetzt, dass Eisen als Oxyd vorhanden, macht der Elektrolyse keine Schwierigkeiten, da Eisenoxyd sehr leicht durch Zinkoxyd auszufällen ist. Ein irgend erheblicher Gehalt an Eisenoxydul ist zweckmäßig durch Röstung höher zu oxydieren.

Patentanspruch: Verfahren zur Vorbereitung zinkischen Rohmaterials zur Elektrolyse, welches neben Zink auch elektropositivere Bestandtheile enthält, in der Weise, dass dasselbe bei genügendem Sulfatgehalt allein mit Wasser, sonst aber mit freier Säure oder Zink- oder Eisenoxydsalz versetzt, vor der mit dem Elektrolyten zu bewirkenden Laugung ausgewaschen wird.

Unter dem Einflusse fremder Metalle in dem zinkhaltigen Elektrolyten wird der Zinkniederschlag in dem-

Digitized by Google

selben Maße leicht und schnell schwammig, wie infolge zu niedriger Stromdichte oder zu hoher Temperatur bei den einfachen Zinksalzen. Die Wirkung der fremden Metalle auf die Schwammbildung ist nach G. G. Nahnsen[1]) von ihrer absoluten Menge, dem Zinkgehalt des Elektrolyten und der Stromdichte abhängig. Bei einem Elektrolyten, der 100 *g* Zink im Liter enthält, haben 25 *mg/l* Kupfer keinen Einfluss auf den Niederschlag; 50 *mg/l* Kupfer bewirken eine eben wahrnehmbare Gasentwicklung; 100 *mg/l* Kupfer erzeugen neben Wasserstoff Warzenbildung; bei 150 *mg/l* tritt diese früher und intensiver ein; bei 300 *mg/l* Schwamm. Bei einem Elektrolyten, der 20 *g/l* Zink enthält, treten bereits bei 10 *mg/l* Kupfer einzelne Warzen auf, bei 25 *mg/l* ist ihre Anzahl größer, bei 50 *mg/l* Kupfer bedeckt sich die ganze Elektrode mit Warzen, und bei 125 *mg/l* Kupfer wird der ganze Niederschlag schon nach 55 Min. schwammig. Andere Metalle, wie Cadmium, Silber, Arsen, Antimon, verhalten sich ähnlich. Das Eisen gibt zwar zu Wasserstoffentwicklung Anlass und verunreinigt durch ausgeschiedenes Oxydul und Oxyd den Elektrolyten und die Bäder, bewirkt aber nicht, dass der Niederschlag schwammig wird. Dies trat wenigstens nicht ein, selbst wenn neben 20 *g/l* Zink 20 *g/l* Eisen als Oxydulsalz oder 2,5 *g/l* Eisen als Oxydsalz vorhanden war. Eisen ausgenommen, beeinflussen also die fremden Metalle den Zinkniederschlag so, dass annäherungsweise bei einem Verhältnisse von 10.000 : 1 kein Einfluss, bei 10.000 : 5 Wasserstoffentwicklung, bei 10.000 : 10 Warzenbildung und bei 10.000 : 30 Schwamm auftritt. Enthält der Elektrolyt 20 *g/l* Zink,

[1]) D. P. 64252 vom 22. 12. 1891; E. P. 2225 vom 5. 12. 1892 F. P. 218918 vom 25. 1. 1892.

Digitized by Google

so müssen die Verunreinigungen weniger als 10 *mg/l* (!) betragen. Die Reinigung wird also stets schwieriger, je geringer man den Zinkgehalt nimmt. Man hat bei der elektrolytischen Verarbeitung von Rohlaugen diese vor der Fällung mit Kalk mit Zinkstaub behandelt. Dieses Verfahren vermag keine dauernde Betriebssicherheit zu ergeben, höchstens bei Elektrolyten mit hohem Zinkgehalt. Fällt man nur in einem einzigen Bottich mit Zinkstaub, so ist von seiner Ausnutzung gar nicht die Rede. Die Fällung der letzten Spuren der fremden Metalle ist nämlich in erheblichem Maße sowohl von der Zeit wie von der Menge des suspendierten Zinkstaubs abhängig. Bei allmählich immer größerer Ausnutzung des Zinkstaubs vollzieht sich daher der Fällungsprocess immer langsamer. Um all diesen Übelständen zu begegnen, verfährt man in dieser Weise: Liegen Rohlaugen zur Verarbeitung vor, so verarbeitet man diese, verunreinigt wie sie sind, durch Kalk oder sonstige Mittel direct auf Zinkoxyd, das also die übrigen Verunreinigungen mit aufnimmt und behandelt dieses Zinkoxyd oder Erze, die Zinkoxyd oder kohlensaures Zink enthalten, oder geröstete Erze, wie Blende u. s. w., oder Zinkaschen mit dem aus den Bädern kommenden sauren Elektrolyten, bis er vollständig neutralisiert ist, und lässt ihn danach eine Anzahl von flachen Bottichen passieren, in denen beständig mittels Rührwerkes Zinkstaub aufgerührt wird. Man fällt also die fremden Metalle nicht etwa schon in den Rohlaugen, sondern lässt sie in den Elektrolyten übergehen und fällt sie erst aus diesem aus. Hinter die Zinkstaubbottiche schaltet man in den Kreis der Circulation des Elektrolyten einen Absitzbottich. Die Anlage wird so eingerichtet, dass der Elektrolyt unbedingt die Zinkstaubbottiche passieren

Digitized by Google

muss, und zwar in langsamem, ununterbrochenem Strome. Die Lauge, die die Zinkstaubbottiche passiert hat, ist genügend gereinigt, wenn sie auf Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag gibt, sondern höchstens eine gelbliche Färbung annimmt. Die, wenn auch recht umfangreiche, Specialanlage bedarf sehr geringer Unterhaltungs- und Betriebskosten und wird sich in den weitaus meisten Fällen durch die Gewinnung sämmtlicher fremder Metalle, wie Kupfer, Silber und Cadmium, bezahlt machen, und zwar umsomehr, da der Zinkstaubverbrauch ein äußerst sparsamer ist und fast der theoretischen Menge entspricht.

Patentanspruch: Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte mit weniger als 100 *g* Zink im Liter, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben, nachdem sie durch Behandlung mit den oxydischen Erzen, Hüttenproducten oder aus Rohlaugen gefällten unreinen Oxyden neutralisiert sind, vor der erneuten elektrolytischen Fällung in ununterbrochenem Strome eine Anzahl von Bottichen durchfließen, in denen Zinkstaub zugeführt und aufgerührt wird.

Die Reinigung der Zinklösungen will J. Pfleger[1]) statt durch Zinkstaub durch basische Zinksalze vornehmen (Eisen muss aber dann als Oxyd vorhanden sein. P.). Enthält die Anode wenig Zink, so muss die Basicität der Elektrolyten durch Zusatz von Zinkoxyd bewahrt werden. Die basischen Salze sollen auch Schwammbildung und die Lösung von Fremdmetallen aus der Anode verhindern. Durch Zusatz von Kochsalz, Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat etc. wird die Leitfähigkeit erhöht.

Die Lösung von kohlensaurem Ammoniak und von Ammoniakgas in Wasser löst kleine Mengen der Eisenoxyde, und dieses aufgelöste Eisen wirkt höchst nachtheilig bei der späteren elektrolytischen Niederschlagung des Zinks dadurch, dass es in schwammigem Zustande

[1]) A. P. 495937 vom 18. 4. 1893.

Digitized by Google

ausfällt und wieder in die Auflösung tritt, während das am negativen Pol niedergeschlagene Zink stets Eisen als Unreinheit enthält. Es ist daher wichtig, die Eisenoxyde aus der Lösung zu entfernen, und um dies zu erreichen, wird ihr nach C. A. Burghardt und G. Rigg [1]) zweckmäßig bei einer Temperatur von 40° C., Zinnoxydhydrat zugesetzt. Am besten wählt man durch Oxydierung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhaltenes, gewaschenes und darauf getrocknetes Zinnoxydhydrat. Ist letzteres in die Lösung gebracht, so wird sie auf mechanischem Wege in starker Bewegung gehalten, wobei sich in wenigen Stunden das Eisen in der Lösung vollständig als Oxyd niederschlägt. Dann lässt man das Zinnoxyd auf den Boden des Gefäßes sinken und die klare Lösung in einen anderen Behälter laufen. Bei Verarbeitung von nicht kupferhaltigen Zinkerzen ist die klare, vom Eisen befreite Lösung hiernach zur Elektrolyse in den Ablagerungsgefäßen bereit. In diesen, am besten aus Holz bestehenden Behältern wird die Lösung mit einer Ölschicht bedeckt und auf einer Temperatur von 40—50° erhalten. Die negativen Elektroden bestehen aus Zinkblech und die positiven aus Zinn, Blei oder anderem in der Flüssigkeit nicht löslichen Metall oder aus Kohle. Eisenelektroden können wegen der schädlichen Wirkung [2]) auf die Zinkablagerung nicht verwendet werden. Enthielt das Erz auch Kupfer, so wird das Kupfer erst aus der mit Öl bedeckten Lösung entfernt, indem man in den Behälter Platten von metallischem Zink oder solche von metallischem Zink und metallischem Zinn bringt, die als Element wirken. Um das Zinnoxydhydrat, nachdem es mit Eisenoxyd durchsetzt

[1]) D. P. 91124 vom 28. 5. 1896; E. P. 19934 vom 23. 10. 1895 und 22732 vom 28. 11. 1895. — [2]) Vergl. dagegen S. 99.

Digitized by Google

ist, nochmals gebrauchsfähig zu machen, wird es in ein entsprechendes Gefäß gebracht, mit Schwefelsäure behandelt und mit Wasser gewaschen, wobei das Eisen als Sulfat sich auflöst.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung ammoniakalischer Zinklaugen von Eisen, insbesondere behufs späterer Elektrolyse mit unlöslichen Anoden, durch Behandeln mit Zinnhydroxyd.

e) Verschiedenes.

Zink behandelt A. Wall [1]) während des Schmelzens und Abkühlens mit dem elektrischen Strome.

Einer der Hauptgegner einer erfolgreichen elektrolytischen Zinkgewinnung ist [2]) der niedrige Preis des Metalls. Anwendbar erscheint sie auf Erze, die für die gewöhnlichen Verfahren zu arm sind, auf bleiglanz- und silberhaltige oder auf geröstete Pyrite, die zu viel Zink enthalten, als dass sie für die Eisenindustrie brauchbar wären, oder auf zinkische Abfallproducte.

Elektrolytisches Zink [3]) erzeugten nach W. R. Ingalls [4]) regelmäßig ein Werk in England und drei in Deutschland. Brunner, Mond & Co. verarbeiten bei Winnington bei Chester nach dem Hoepfner'schen Process 45%ige Erze und erzeugten 1897 etwa 800 *t* sehr reinen Zinks, das nur etwa 0,01% Eisen enthielt. Nach demselben Processe gewann die Chemische Fabrik Fürfurt 400 *t* aus zinkischen Pyriten. Auch die Schlesische Actien-Gesellschaft für Zinkhüttenbetrieb stellte elektrolytisches Zink in Lipine (O.-S.) dar, jedenfalls nach dem Nahnsen-Process. Die Elektrochemischen Zinkwerke, die von den Gewerkschaften Sicilia

[1]) E. P. 10441 vom 18. 12. 1844. — [2]) Eng. Min. J. 18. 7. 1896. — [3]) Vergl. a. Steinhart, Ind. Ir. (1898) 24, 262 und Slater-Process, El. World (1889) 14, 131. — [4]) Ro. 1897, 667.

Digitized by Google

und Siegena in Duisburg errichtet wurden und Meggener Kiesabbrände benutzten, gewannen nach dem Dieffenbach-Verfahren [1]) etwa 90 *t* monatlich. Die Qualität des Elektrolytzinks war gut. [2]) Ich habe aber schon früher [3]) angedeutet, dass die finanzielle Seite des Processes viel zu wünschen übrig lasse. Der Gestehungspreis des Zinks soll nach Hörensagen der doppelte des gewöhnlichen sein, so dass man die Versuche nach großen Opfern an Geld neuerdings aufgegeben haben soll. Dass die Aussichten für eine allgemeine Einführung der elektrolytischen Zinkgewinnung sehr schlecht sind, wird auch von anderer Seite [4]) zugegeben. Rechnet man die Pferdekraftstunde zu 0,8 Pf., so ergibt sich theoretisch für die Fällung von 1 *t* Zink aus Sulfatlösung ein Kostenaufwand von $2619 \times 0{,}008 = 20{,}95$ M. Da aber anzunehmen ist, dass ähnlich wie bei der Kupferraffinerie nur 33% der Energie nutzbar gemacht werden, so erhöhen sich die Kosten auf 62,85 M. allein für elektrische Energie, und noch dazu unter Annahme billiger Wasserkräfte. Das Verfahren von Siemens & Halske, nach dem die durch Schwefelsäure oder saure Zinksulfatlösung erhaltene Lauge in Gefäßen mit Holzscheidewänden zwischen Bleianoden und Zinkkathoden elektrolysiert wird, wurde in Berlin im kleinen durchprobiert und wird jetzt in einer großen Versuchsanlage in Illawarra (Neu-Südwales) durch die über nominell $9\frac{1}{2}$ Millionen Mark verfügende Smelting Company of Australia ausgeführt. Über die Resultate ist noch nichts bekannt geworden. Wegen des sauren Elektrolyten wird die

(Fortsetzung S. 106.)

[1]) Vergl. R. Hundt, Z. prakt. Geol. 1895, 158; Berg-hüttenm. Z. 54, 351; Speyer, Z. El. (1895) 13, 247; ferner El. (1895) 35, 112. — [2]) Vergl. Z. Elektroch. (1896) 3, 244. — [3]) Dingl. (1897) 304, 258. — [4]) Engng. 21. 1. 1898; Ecl. él. (1894) 14, 344.

Digitized by Google

W. Borchers[1]) bringt folgende Liste der elektrolytischen Zinkwerke.

Die Anlagen wurden eingerichtet von den Firmen	Jetzige Eigenthümer	Verfügbare Kraftquellen Pferdekräfte Wasserkraft	Davon in Betrieb Pferdekräfte	
			Wasserkraft	Dampfkraft
Deutschland.				
Elektricitäts-A.-G. vorm. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M. (elektrische Anlagen), System Hoepfner	Chemische Fabrik Fürfurt a. d. L.	300	zur Zeit außer Betrieb	
System Dieffenbach	Elektrochemische Zinkwerke, Duisburg		zur Zeit außer Betrieb	
Elektricitäts-A.-G. vorm. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.	Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft Papenburg a. d. Ems			
Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg (Dynamo)	Kgl. Hüttenamt Friedrichshütte, Tarnowitz		5	5
	Norddeutsche Affinerie, Hamburg			bei Wassermangel
England.				
System Hoepfner	Brunner, Mond & Co., Northwich			
System Ashcroft	Sulphide Corporation Ltd., London			

[1]) Z. Elektroch. (1899) 6, 65.

Digitized by Google

gegenelektromotorische Kraft und demzufolge auch der Energieverbrauch größer als bei dem allerdings complicierteren Ashcroft-Process sein. Ökonomisch werden zur Verarbeitung refractorischer Schwefelerze nach J. B. C. Kershaw[1]) jedenfalls nur Schmelzprocesse wie der von Swinburne[2]) werden.

Eine Zinkraffinations-Anlage, die nach geheim gehaltenen elektrolytischen Verfahren arbeitete, soll[3]) in den Achtzigerjahren in St. Denis bestanden haben.

Die Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. stellt[4]) sehr reines Zink mit einem Energiebedarf von 3,3—3,4 K.-W.-Stdn. für 1 *kg* dar.

C. Galvanotechnik des Zinks.

1. Bäder.

Bei der Verzinkung auf schmelzflüssigem Wege treten nach O. Vogel[5]) große Zinkverluste auf (durch Legierung mit den Eisengefäßen und Oxydation); die Verzinkung wird leicht zu stark, so dass die Oberflächenschicht beim Biegen und Falzen leicht abspringt, und ist für manche Gegenstände (Flaschen, Rohrspiralen, kleine Artikel, Schrauben, federnde und solche Gegenstände, die sich verziehen oder Nacharbeiten der Oberfläche erfordern) gar nicht oder nur schlecht geeignet. Der Betrieb muss ein continuierlicher sein. Die Nachtheile der galvanischen Verzinkung bestehen in der großen Zeitdauer, sodass sie für Massenfabrikation nicht geeignet ist wegen der hohen Kosten und der Nothwendigkeit intelligenterer Arbeiter. Nach Schmidt

[1]) El. Rev. (1889) 44, 107. — [2]) El. Rev. (1898) 43, 887; vergl. a. S. 7. — [3]) Lum. él. (1888) 27, 633. — [4]) Elektroch. Z. (1897) 4, 139. — [5]) Dingl. (1895) 298, 191: Stahl u. Eisen 1895, 969.

Digitized by Google

hält der galvanisch verzinkte Telegraphendraht die Eintauchprobe nicht aus.

Nach Erfahrungen in Amerika, wo in New-York eine Anlage mit einer täglichen Production von 2 *t* existiert, soll [1]) das galvanische Verzinken bedeutend billiger sein als die Feuerverzinkung. 80—90% Zink werden gespart. Der Verbrauch an Feuerung ist geringer. Man erhält kein Gekrätz, das beim alten Process 30—50% des Zinks verschlang.

Zum Verzinken wird nach Minet [2]) allgemein eine Sulfatlösung von 1,2 spec. Gew. und $D_{qdm} = 0{,}2—0{,}3$ *A.* gebraucht. Wenig Zinksulfid [3]) im Elektrolyten soll den Niederschlag compacter machen. Die Anoden bestehen aus reinem Zink.

Zum Verzinken will R. P. Comfield [4]) die Zinklösungen aus galvanischen Batterien nutzbar und zugleich wieder für ihre ursprüngliche Verwendung geeignet machen.

Auch E. E. de Lobenstein [5]) gebraucht die stark verdünnten kalten Sulfatlösungen aus galvanischen Batterien.

Auf Eisen mit rauher Oberfläche schlägt F. Puls [6]) Zink aus der Lösung von Zinksulfat oder -chlorid nieder, der die entsprechenden Kali-, Natron- und Ammonsalze entweder einzeln oder zusammen zugesetzt sein können. Die wirksame Anodenfläche soll mindestens ebenso groß wie die Kathodenfläche oder besser noch größer sein. Als Elektrolyt kann [7]) die circulierende Anodenlösung aus dem galvanischen Element gebraucht werden.

---

[1]) El. World (1899) 33, 588; Sc. Am. 22. 4. 1899. — [2]) Ecl. él. 1. 8. 1896. — [3]) Vergl. S. 76. — [4]) E. P. 332 vom 13. 2. 1855. — [5]) E. P. 2623 vom 4. 10. 1871; wegen der weiteren Behandlung der verzinkten Gegenstände siehe Bd. 1, S. 41. — [6]) E. P. 1276 vom 5. 6. 1855. — [7]) E. P. 2280 vom 12. 10. 1855.

Digitized by Google

J. Webster[1]) fällt Zink aus siedender 320° heißer Zinkchloridlösung durch Contact.

Das Verzinken wollen W. Bagley und W. Mincher[2]) in einem mit Salzsäure angesäuerten Zinkchloridbade vornehmen (?).

Damit sich Metall gut polieren lasse, erzeugt Huber[3]) auf der Oberfläche eine unlösliche Schicht und reduciert dann das Metall durch Umkehrung des Stromes. Für Zinn verwendet er ein Bad aus 0,5%iger Ammoniumfluoridlösung, für Zink Kaliumjodid, für Blei eine Lösung von 1 Kaliumchlorat, 10 Ammoniumsulfat und 20 Schwefelsäure in 100 Wasser, für Eisen 0,5%ige Natriumfluoridlösung.

Als einfaches Zinkbad empfiehlt L. Quivy[4]) 5 *kg* Zinksulfat (oder 3 *kg* Zinkchlorid und 6 *kg* Zinkacetat), 10 *g* Essigsäure in 100 *l* Wasser. Ganz besonders gute Resultate hat er aber mit Kochsalzzusatz erhalten; er arbeitet dann mit $D_{qkm} = 3—5$ *A*. Das im übrigen geheim gehaltene Verfahren wendet die Société anonyme d'Escaut et Meuse in Anzin auf Stahlröhren an. Eine noch größere Anlage errichtet die Compagnie des Forges de Châtillon et Commentry auf ihrer Fabrik Saint-Jacques. 100 *kg* Röhren sollen für 6,4 M. verzinkt werden können.

In geschmolzenem Jodid, Chlorid oder Phosphat will A. Parker[5]) verzinken.

Zum Verzinken gebraucht F. Weil[6]) heiße (oder auf Kupfer kalte) Lösungen von Zink in conc. Alkalilauge.

[1]) E. P. 2095 vom 15. 8. 1866. — [2]) E. P. 44 vom 7. 1. 1861. — [3]) Lum. él. (1894) 52, 34. — [4]) Bull. soc. d'enc. (1899) [5] 4, 377; wo auch Angaben über ältere Processe und die praktische Ausführung der Verzinkung und Einrichtung der Anlage. — [5]) E. P. 10366 vom 29. 10. 1844. — [6]) E. P. 497 vom 29. 2. 1864; vergl. a. Bd. 2, S. 115.

Digitized by Google

Ein Bad zum Verzinken von Eisen oder Stahl erhält Ch. Beslay[1]) dadurch, dass er Abfälle von galvanisiertem Eisen als Anode in Kalilaugen hängt.

Zum Verzinken gebraucht A. Gutensohn[2]) eine Lösung von Zinkphosphat in Natronlauge, der etwas Ammoniak zugesetzt ist.

Zinkkaliumcyanid-Lösungen verwendet W. Newton[3]) zur Erzeugung von Niederschlägen auf Gusseisen.

Zur Herstellung eines Zinkbades elektrolysiert A. Watt[4]) eine Kalium-Ammoniumcyanid-Lösung, die eine Zinkanode umgibt, mit einer davon durch eine poröse Zelle getrennten Kupfer- oder Eisenkathode in starker Kaliumcyanidlösung. Nach einiger Zeit entfernt man die Zelle und die Elektroden, fügt Alkalicarbonat zu der Lösung, lässt absetzen und decantiert.

H. Brittain[5]) verwendet eine heiße Lösung von Kaliumcyanid, Zinksulfid, Zinkacetat und Ammoniumcarbonat.

Zu Chlorzinklösungen fügt Liébert[6]) Zinkoxalat.

Als Lösungsmittel für das Zinksalz nimmt Q. Marino[7]) Glycerin.

2. Verfahren.

Beim Verzinken ordnen S. O. Cowper-Coles und Sir B. W. Walker[8]) das Abbrennbad und das elektrolytische so an, dass sie hintereinander, parallel oder

---

[1]) E. P. 103 vom 12. 1. 1859. — [2]) E. P. 4784 vom 9. 10. 1883; vergl. a. Bd. 1, S. 211, Bd. 2, S. 115, Bd. 4 (Nickel, Blei). — [3]) E. P. 1836 vom 5. 8. 1853. — [4]) E. P. 2721 vom 3. 12. 1855. — [5]) E. P. 359 vom 29. 1. 1879. — [6]) F. P. 221893 vom 25. 5. 1892; vergl. a. Bd. 2, S. 117 u. Bd. 4 (Blei). — [7]) D. P. 104111 vom 22. 9. 1898; vergl. Bd. 1. S. 42. — [8]) E. P. 22203 vom 20. 11. 1893.

Digitized by Google

unabhängig von einander gebraucht werden können. Der Elektrolysierbottich besteht aus mehreren Abtheilungen, die ebenfalls in Serie oder parallel benutzt werden können. Die Anoden sind bei Gegenständen von unregelmäßiger Gestalt vortheilhaft drehbar; sie haben unten ein von ihnen isoliertes Gewicht. Die Kathoden bestehen aus einem centralen Eisenstabe und unter einander vernieteten Kupferstangen. Kleine Gegenstände werden an besonders construierten federnden Klemmen an der Kathodenstange aufgehängt. Dem Hauptleiter kann man eine horizontale und verticale Bewegung geben, um den Elektrolyten zu bewegen.

Beim Niederschlagen von Metallen oder Metallverbindungen auf Metalle oder leitend gemachte Flächen, besonders beim Verzinken von Eisen, wollen Sh. O. Cowper-Coles und B. W. Walker[1]) fein vertheiltes Metall (z. B. Zinkstaub) oder ein Gemisch solcher Metalle oder eine fein zertheilte Legierung in dem alkalischen Elektrolyten gut vertheilen und schwebend erhalten.[2]) Dies geschieht z. B. durch einen hin und her schwingenden Rahmen, ein Rührwerk, eine Circulationspumpe, durch Regelung der Dichten des Elektrolyten und Metallstaubs oder eingeblasene Frischdampfstrahlen. Der Metallstaub kann auch aus einem siebartigen Behälter allmählich in den Elektrolyten eingestreut werden. $D_{qm} = 500\ A$. Um dem Niederschlag Glanz zu verleihen,[3]) wird die Stromdichte wiederholt in Abständen von 8 Min. 1 Min. lang erheblich gesteigert.

Patentansprüche: 1. Verfahren, Metallüberzüge auf elektrischem Wege zu erzeugen, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Elektrolyten

[1]) D. P. 79447 vom 5. 5. 1894; vergl. Ecl. él. (1895) 3, 513. — [2]) Vergl. E. P. 21760 vom 14. 11. 1893. — [3]) Vergl. E. P. 7145 vom 10. 4. 1894.

Digitized by Google

außer dem darin gelösten Metall noch fein zertheiltes Metall hinzufügt und dies durch Anwendung starker Ströme zugleich mit dem Metall der Lösung niederschlägt. 2. Eine Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch abwechselndes Einwirkenlassen von normaler Stromdichte und erheblich gesteigerter Stromdichte, zum Zwecke, dem vermittels ersterer erzeugten Niederschlag durch letztere Glanz zu verleihen.

Der Glanz wird[1]) dadurch erhöht, dass man Eisenschrot durch einen Luftstrahl gegen den Zinkniederschlag schleudert. Vor dem Verzinken wird das Eisen mit einem magnetischen Oxyd überzogen. Das matte Aussehen kann nach Cowper-Coles Galvanizing Syndicate Ltd. und S. O. Cowper-Coles[2]) dem Zinkniederschlage[3]) (namentlich auf Draht) auch dadurch genommen werden, dass man seine Poren verstopft durch Eintauchen in geschmolzenes niedriger schmelzendes Metall oder in Lösungen von Cadmium- oder anderen Salzen (z. B. Natriumsilicat).

Cowper-Coles Galvanizing Syndicate Ltd. und S. O. Cowper-Coles[4]) empfehlen einen Elektrolyten, der auf 1 *kg* Wasser 200 *g* Zinksulfat und 70 *g* Eisensulfat enthält. Letzteres ist ganz oder theilweise das Oxydsalz. Die Lösung wird durch Zinkstaub oder fein vertheiltes Zink wieder belebt. Die Anode besteht aus Blei, Eisen, Zinkerz, Zinkstaub, Zink oder einem basischen Zinksalze oder Zinkoxyd, die mit Zinksulfat, Salmiak u. a. zu einer compacten Masse geformt sind.[5]) So sollen[6]) glänzende und bis zu einer

---

[1]) E. P. 7145 vom 10. 4. 1894. — [2]) E. P. 19797 vom 17. 10. 1894. — [3]) Anordnungen zum Aufhängen der Elektroden bringt E. P. 4154 vom 26. 2. 1895. — [4]) E. P. 2999 vom 11. 2. 1895; vergl. Z. Elektrot. (1899) 17, 209. — [5]) Vergl. S. 64. — [6]) J. Soc. Chem. Ind. 1896, 414; El. Rev. (1896) 39, 619.

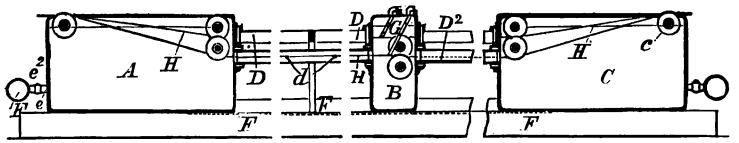
Digitized by Google

Stärke von 400—420 *g* auf 1 *qm* Eisenfläche festhaftende Zinkniederschläge erzielt werden können.

Cowper-Coles Galvanizing Syndicate Ltd. und S. O. Cowper-Coles[1]) schlagen Metallblech, -band oder -draht auf einem endlosen Kupferbande nieder, das unter Rollen langsam durch ein elektrolytisches Bad geht. Außerhalb wird der Niederschlag von seiner Unterlage abgestochen und auf einen Haspel aufgerollt.

Einen anderen Apparat beschreiben Cowper-Coles Galvanizing Syndicate Ltd., S. O. Cowper-Coles und W. P. Routh.[2]) Drei Behälter *A*, *B*, *C* (Fig. 10) sind durch Röhren *D* D^2 verbunden und er-

Fig. 10.



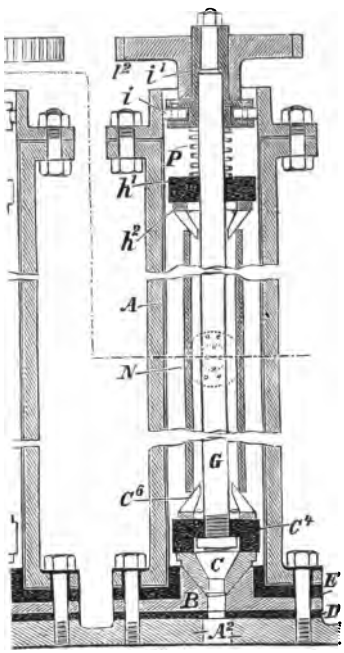
halten den Elektrolyten von einer Hauptleitung *E*, die Zweigröhren *e* mit Hähnen e^2 hat. Alle Röhren sind vortheilhaft mit Flüssigkeit gefüllt. Der Draht *H* wird ständig durch den Elektrolyten gezogen von Haspeln *I* I^2 aus, die auf einer Spindel *K* sitzen. Die Rollen werden einerseits von dem Vorsprung *i*, andererseits von den Stiften *M* gehalten, die in Löchern eines Mittelstückes *L* stecken. Die Trommeln rotieren in Kugellagern *l*. Von jenen gehen die Drähte über Rollen *C* und durch den Bottich und die Röhren. In diesen, die als Anoden unter sich und mit dem Ende durch Leiter *F* verbunden sind, werden die Drähte gestützt durch die

[1]) E. P. 2998 vom 11. 2. 1895. — [2]) E. P. 11547 vom 13. 6. 1895.

Digitized by Google

durchlöcherten isolierten Träger *d*. Von den als Kathode dienenden Drähten wird der Strom durch Federcontacte oder Bürsten *G* mit gerillten Enden abgeleitet. Die Aufnahmehaspeln außerhalb des Bades haben eine abnehmbare Seite *S*. Deren Befestigung auf dem Schaft *T* erfolgt durch *U* und *t*. Vorsprünge *v* greifen in Ausbuchtungen des festen Theiles *V* ein. Die Drähte werden nach oder vor dem Verlassen des Bades zwischen einer convexen und einer concaven Walze poliert und gereinigt.

Fig. 11.



Zum Überziehen von Röhren und anderen runden Körpern mit Zink oder anderem Metall bringen Cowper-Coles Galvanizing Syndicate und S. O. Cowper-Coles[1]) Cylinder *A* (Fig. 11), die innen mit einem die Anode bildenden Metall überzogen sind, auf einem Gefäße A^2, das den Elektrolyten enthält, an. Auf Trägern *B* sind hohle Metallhalter *C* befestigt, die eine centrale röhrenförmige, durchlöcherte Anode *G* tragen. Diese ist oben kantig, in i^1 befestigt und wird durch Rollen *i* in centraler Lage gehalten. Ringe mit vorspringenden *V*-Stücken c^6, h^2 sind mit der Anode ver-

[1]) E. P. 17608 vom 8. 8. 1896.

Digitized by Google

bunden. Ihre dünnen Ränder halten die zu überziehende Röhre *N* fest. Eine Feder *P* presst die Kopfstücke h^2 nieder. Die verschiedenen Theile sind von einander durch Vulcanit etc. h^1, c^4, *E*, *D* isoliert. An i^1 ist ein Zahnrad befestigt, um die innere Anode und die Röhre zu drehen. Der Elektrolyt steigt durch die centrale Anode aufwärts, fließt die Röhre hinunter und an ihrer anderen Seite aufwärts zu einem Auslass. Er kann nach dem Elektrolysiergefäß zurückgeführt und so in Circulation erhalten werden.

In der Fabrik[1]) von Laidlaw & Co. in Glasgow, wo nach dem Cowper-Coles-Process gearbeitet wird, hat man[2]) eine Maschine von 2500 *A.* bei 5 *V.* $D_{qm} = 560$ *A.*

Durch sein Verfahren hat[3]) Sh. Cowper-Coles viele der britischen Torpedobootzerstörer mit einer dünnen Zinkschicht überzogen. 23,3 *g* auf 1 *qdm* haften sehr gut, mehr als 47 *g* gar nicht. Nach dem Verfahren arbeitet[4]) auch die Germania, Schiffs- und Maschinenbau-Actiengesellschaft bei Tegel (Berlin).

Die Kosten der elektrochemischen Galvanisierung von 20 *t* Eisenblech betragen nach H. Becker[5]) 51 M. für 1 Woche zu 52 Stdn. Vorausgesetzt ist dabei, dass man auf 3 *mm* dickem Blech 3 *g* für 1 *qdm* niederschlägt und 1 el. Pf.-Stde. 8 Pf. kostet. $D_{qdm} = 1$ *A.*, $E = 6$ *V.*

Von den Methoden zur galvanischen Verzinkung wird[6]) die von Cowper-Coles[7]) von vier englischen

---

[1]) Andere Anlagen nach dem Verfahren sind nach El. Rev. (1895) 36, 119 die von Laird Bros. in Birkenhead, von Maudley, Sons u. Field und die Thames Iron Works in Blackwell bei London. — [2]) El. Rev. (1894) 35, 359; vergl. a. (1894) 34, 132 und El. (1894) 52, 515. — [3]) Cassier's Mag. Febr. 1898; vergl. El. Rev. (1898) 43, 8. — [4]) Ind. Ir. (1898) 25, 513. — [5]) Ind. électroch. (1898) 2, 1. — [6]) Engng. 21. 1. 1898; Ecl. él. (1898) 14, 345. — [7]) Vergl. El. Rev. (1896) 39, 619.

Digitized by Google

Firmen, die von K. Richter[1]) in Witkowitz (Böhmen) und die von Alexander in Rothenfelde ausgebeutet. Abgesehen davon, dass bei dem letzteren Verfahren statt reinen Zinks eine Legierung mit Aluminium oder Magnesium niedergeschlagen wird, sind alle drei Processe ähnlich. Die Bäder enthalten Zinksulfat. Zur Erzielung eines gleichförmigen und glänzenden Überzuges ist eine ständige Überwachung der Stromdichte, des Säuregehaltes und der Concentration des Elektrolyten nothwendig. Ein sehr erheblicher Theil der Gesammtkosten kommt auf die Vorbereitung des Gegenstandes, der galvanostegisch überzogen werden soll. Der geringere Verbrauch an Zink gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren fällt bei dem niedrigen Preise des Metalls kaum ins Gewicht. Man wird also jedenfalls die galvanischen Processe nur da anwenden, wo es sich um sehr gleichförmige Überzüge handelt.

Die Firma Seelhorst und Werner,[2]) die nach dem Alexander'schen Verfahren arbeitet, verwendet zum Reinigen der Oberflächen Sandstrahlgebläse. Die Selbstkosten für die galvanische Verzinkung betragen 0,05 M. für 1 *qm* Blech, dagegen 0,50—0,60 M. bei dem heißen Verfahren.

Eckardt[2]) hält das Richter'sche Verfahren für Massenverzinkung nicht geeignet, weil die Einrichtungen zu compliciert, die Vorbereitungen zu umständlich und die Betriebskosten zu hoch seien. Stets eine vollkommen fehlerfreie Verzinkung zu erlangen, sei wohl nicht möglich, da eine ganz reine Oberfläche nicht hergestellt werden könne.

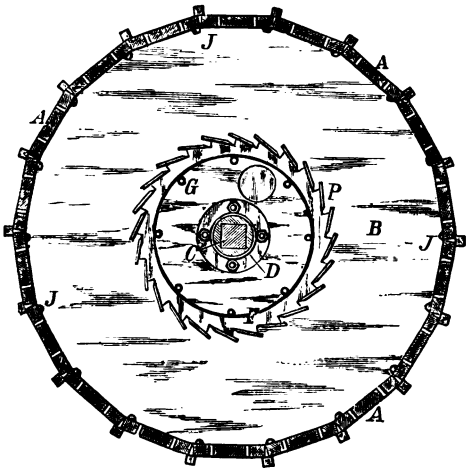
---

[1]) Vergl. Berg-hüttenm. Z. (1895) 54, 129, 555. — [2]) Dingl. (1895) 298, 191.

Digitized by Google

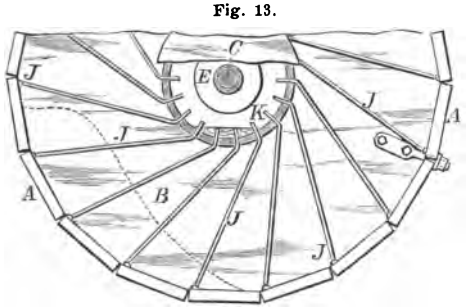
Die baumartigen Auswüchse kann man nach W. St. Rawson[1]) beim Zink und beim Blei unterdrücken und einen verhältnismäßig guten Niederschlag erzielen, wenn man den Elmore'schen Glätteprocess zu Hilfe nimmt.

Fig. 12.



Nach dem ersten Zinkniederschlage auf Eisen und Stahl verzinnen R. Heathfield und W. S. Rawson[2]) erst durch Eintauchen in Pyrophosphatlösung und verzinken dann elektrolytisch weiter. R. Heathfield und W. St. Rawson[3]) lassen ferner die Gegenstände über den inneren Umfang einer Trommel rollen, die mit der negativen Polklemme einer Stromquelle verbunden ist, während die Anode den centralen Theil der Trommel bildet und mit der positiven

Fig. 13.

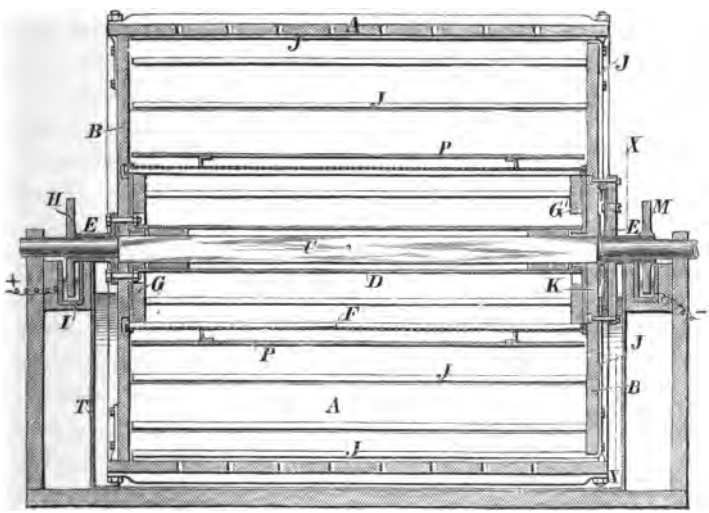


[1]) J. Inst. El. Eng. (1892) 21, 551. — [2]) E. P. 24703 vom 24. 12. 1895. — [3]) D. P. 85840 vom 21. 5. 1895; E. P. 5537 vom 16. 3. 1894.

Digitized by Google

Polklemme der Stromquelle verbunden wird. Die Trommel besteht bei der in Fig. 12 bis 14 dargestellten Ausführung aus einzelnen Holzleisten *A* und hat einen vieleckigen Querschnitt. Die Holzleisten *A* sind durchlöchert und an den Endscheiben *B*, die aus Isoliermaterial bestehen, befestigt. Die Scheiben sind durch eine Röhre *D* verbunden, welche die eigentliche Welle *C* umgibt,

Fig. 14.



aber von ihr isoliert ist. Die Welle *C* geht über die beiden Enden der Trommel hinaus und ist dort in Lagern *E* an beiden Enden des Behälters *T* gelagert. Die centrale Röhre *D* wird von einem Cylinder *F* aus Drahtnetzwerk oder durchlöchertem Blech, aus Eisen oder anderem geeigneten Material umgeben, der an den Endscheiben *G* und G^1 befestigt ist und sich in leitender Verbindung mit der Röhre *D* befindet. Die

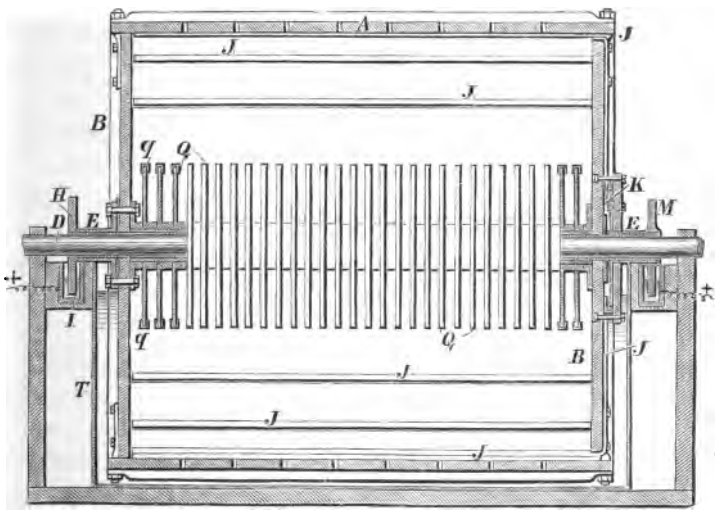
Digitized by Google

Scheibe *G* ist ferner leitend mit dem äußeren Flantsch *H* verbunden, der in einem Trog *I* mit Quecksilber sich dreht und dadurch mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine oder anderen Stromquelle verbunden ist. Der Cylinder *F* wird mit Schnitzeln oder Blechstücken von Zink angefüllt, sodass diese frei mit dem Netzwerk *F*, den Scheiben *G* G^1 und der Röhre *D* in Berührung sind und mit diesen Theilen die Anode bilden. In der Längenrichtung der Holzleisten *A* liegen Stangen *J* von halbrundem Eisen, die an den einen Enden umgebogen sind, wie aus Fig. 13 hervorgeht, und isoliert in die ringförmige Trommel *K* geführt sind, die etwas Quecksilber enthält. Indem sich letzteres stets in dem unteren Theile des ringförmigen Raumes *K* befindet, ist es stets mit den unteren Stangen *J* in Verbindung. Die Theile der Leitungsstangen *J*, die außerhalb der Trommel liegen, werden zweckmäßig mit Isoliermaterial umhüllt. Die Wand des Contactraumes *K* befindet sich in leitender Verbindung mit einem Flantsch *M*, der in einem Quecksilbertrog sich dreht und dadurch beständig mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden ist. Diejenigen Stangen *J*, deren Enden mit dem Quecksilber in *K* in Berührung sind, bilden jeweilig die Kathode, während die übrigen Stangen außer Betrieb sind, bis ihre Contacte bei der fortgesetzten Umdrehung der Trommel wieder mit dem Quecksilber in *K* in Berührung kommen. Der Cylinder *F* wird zweckmäßig durch ein jalousieartiges Gehäuse *P* geschützt. Da stets nur diejenigen Stangen *J*, die mit den zu überziehenden Gegenständen in Berührung sich befinden, mit der Stromquelle verbunden sind, so ergibt sich ein sparsamer Stromverbrauch, indem kein Strom durch die jeweilig nicht wirkenden Theile des Apparates hindurchgeht.

Digitized by Google

Hat die Lösung des Bades, in dem die Trommel sich dreht, eine solche Beschaffenheit, dass der Cylinder *F* durch sie angegriffen wird, so wird zweckmäßig die in Fig. 15 dargestellte Anordnung verwendet, wobei eine Anzahl von Zinkplatten oder -Scheiben *Q* auf der Röhre *D* befestigt ist, welche die Welle umgibt. Damit in diesem Falle die zu überziehenden Theile, die die Kathode

Fig. 15.



bilden, durch Berührung der Scheiben *Q* keinen Kurzschluss bilden, werden letztere zweckmäßig am Umfange mit Kautschukstreifen *q* umspannt, die sich infolge ihrer Elasticität **U**-förmig um die Scheibenkanten legen. Die Anode kann auch eine andere Ausführungsform erhalten, und in manchen Fällen, z. B. auch bei der Construction Fig. 15, kann sie unbeweglich sein, während die die Kathode bildende Trommel sich dreht. Auch Kohle

Digitized by Google

oder anderes geeignetes Leitungsmaterial kann zur Bildung der Anode benutzt werden, wenn der Elektrolyt genügend reich an niederzuschlagendem Metall ist. Der beschriebene Apparat lässt sich nicht nur zur Herstellung von Überzügen aus Zink, sondern auch von solchen aus allen anderen Metallen, die sich auf elektrolytischem Wege aus ihren Salzen niederschlagen lassen, benutzen. An Stelle des Quecksilbercontactes *H I* kann auch ein Bürsten- oder Schleifcontact angewendet werden. Ebenso kann für den ringförmigen Contactraum ein Commutator mit Bürsten- oder Reibungscontact außerhalb des Behälters *T* angeordnet sein. Die Leitungsstangen *J* müssen dann isoliert und mit den Segmenten des Commutators verbunden sein.

Patentansprüche: 1. Einrichtung zur Herstellung von Metallniederschlägen auf elektrolytischem Wege mit einem rotierenden, nicht leitenden Gehäuse und einer centralen (rotierenden oder feststehenden) Anode innerhalb desselben, wobei die Übertragung des Stromes auf die zu überziehenden Theile vermittels in dem Gehäuse vertheilter Leitungen in der Weise geschieht, dass durch einen Commutator o. dergl. nur diejenigen Leitungen Strom erhalten, die jeweilig mit den zu überziehenden Theilen in Berührung sind. 2. Einrichtung nach Anspruch 1., bei welcher die Anode *a)* aus einer die Welle isoliert umgebenden metallenen Röhre *(D)*, einer hiermit leitend verbundenen durchlässigen metallenen Trommel *(F)* und in dieser befindlichen Metallstücken oder *b)* aus der vorerwähnten Röhre *(D)* und einer Anzahl auf derselben angebrachten rotierenden oder feststehenden Metallplatten *(Q)* besteht.

Bei einer verbesserten Form des Apparates sind [1]) die durchlochten Trommeln durch hermetisch verschlossene Fässer ersetzt. Wird ein saurer Elektrolyt verwendet, so besteht die Anode aus einer Reihe von Zinkplatten, die an einer centralen Welle befestigt sind, sonst aus einer Trommel. Sie ist, ebenso wie die Ka-

[1]) E. P. 19828 vom 22. 10. 1895.

Digitized by Google

thode, aus zwei Hälften hergestellt, isoliert mit den Fassböden verschraubt und durch einen Quecksilbertrog in Verbindung mit der Stromleitung. Durch die Wandungen des mit zwei Öffnungen für Beschickung und Einlass von Flüssigkeit und mit einem Sicherheitsventil versehenen Kathodenfasses gehen halbrunde Metallstäbe, die im Fasse die zu überziehenden Gegenstände aufnehmen und außerhalb durch einen Quecksilbertrog mit der Stromquelle verbunden sind. Die Dauben dieses rotierenden Fasses werden aus Portlandcement, der durch eiserne Rahmen versteift wird, gemacht. Zur Stromzuleitung dienen Röhren oder Winkeleisen, die in den Cement zum größten Theile versenkt sind. In die Dauben sind, um den Elektrolyten zuzulassen, keilförmige Löcher gemeißelt, die außen mit Drahtnetz bedeckt sind. Tritt Kurzschluss ein, so fallen zwei Zinken eines unter normalen Verhältnissen von einem Elektromagneten angezogenen Hebels in zwei Quecksilbernäpfe und schalten dadurch das Fass aus dem Stromkreise aus. Durch einen ähnlichen Hebel wird das Fass in den Stromkreis eingeschaltet, wenn es in das Bad hinabgelassen wird.

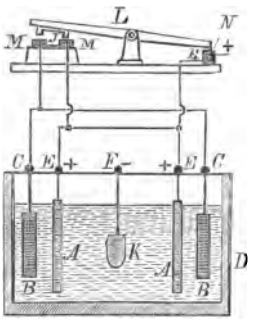
Da das in den Handel kommende Zink unrein und mit anderen Metallen, wie Blei und Eisen, verbunden ist, so empfiehlt es sich nach W. St. Rawson [1]) nicht, Zinkplatten als Anoden zu verwenden, da ihre Oberflächen leicht durch Blei- oder Eisenoxydschichten unlöslich gemacht werden. Man verwendet daher lieber für die Anoden Eisen oder anderes leitendes, im Elektrolyten unlösliches Material. Um der Lösung das Metall wieder zuzuführen, das an der Kathode abgesetzt ist,

[1]) D. P. 92244 vom 21. 11. 1896; E. P. 25002 vom 31. 12 1895 für R. Heathfield und W. S. Rawson; vergl. E. P. 23097 vom 3. 12. 1895.

Digitized by Google

werden Taschen oder Behälter aus Eisendrahtgeflecht oder durchlochtem Eisen in die Lösung gehängt, die mit Zink gefüllt sind. Anstatt der Taschen lassen sich auch elektrisch mit Zinkplatten verbundene Eisenplatten verwenden, die beim Contact mit der Lösung voltaische Säulen oder Elemente bilden, sodass eine Auflösung des Zinks erfolgt, ohne dass es der Zuführung eines Stromes von außerhalb bedarf. Zur Ausübung des Processes dient der in Fig. 16 dargestellte Apparat. *D* ist ein aus isolierendem Material hergestellter Trog, wozu man zweckentsprechend Eisen mit Cementeinlage verwendet. *A A* sind die Anoden, aus durchlochtem Eisenblech oder -Drahtgeflecht hergestellt, *B B* sind Eisendrahtbehälter mit Zinkstückchen oder einer Zinklegierung angefüllt und leitend mit den Querstangen *C C* verbunden. Die Anoden *A A* sind in leitender Verbindung mit Querstangen *E E*, die mit dem positiven Pol einer elektrischen Leitung verbunden sind, während die Kathode *K* mit einer mit dem negativen Pole verbundenen Querstange *F* in leitender Verbindung steht. Die Behälter *B* sind nicht in fortwährender elektrischer Verbindung mit den Anoden *A A*, sie können jedoch in elektrische Verbindung gebracht werden, sobald der von der Anode *A* zur Kathode *K* gehende Strom unter eine gewisse Grenze sinkt. Zu dem Zwecke sind die die Anoden *A A* tragenden Querstangen *E* mit einem oder zwei Quecksilberbehältern *h* in elektrische Verbindung gebracht, während die Stangen *C* mit einem anderen Behälter M^1 verbunden sind. *L* ist ein Hebel, der an

Fig. 16.



Digitized by Google

seinem linken Ende eine isolierte Metallgabel *J* trägt, die durch ihr Gewicht in die Becher *M M* fällt. Am anderen Ende des Hebels *L* ist ein Anker *N* für den Elektromagneten *H*. Sobald letzterer genügend stark erregt wird, zieht er den Anker an sich und hebt dabei die Gabel *J* aus den Bechern *M M*. Die Spule *H* liegt mit den Stangen *E E* in demselben elektrischen Stromkreis oder kann wenigstens durch eine Weiche in ihn eingeschaltet werden. Sobald ein genügend starker elektrischer Strom durch den Trog und dessen Inhalt von *A* nach *K* geführt wird, wird der Magnet *H* elektrisch erregt und zieht den Anker *N* in die gezeichnete Stellung, infolge dessen die Verbindung zwischen *M* und *M* unterbrochen wird. Sie ist jedoch wieder hergestellt, sobald der elektrische Strom unter eine gewisse Grenze sinkt und der Elektromagnet *H* den Anker nicht mehr festzuhalten vermag. Das Eisen der Anoden *A A* wird auf diese Weise gelegentlich negativ elektrisch, gegenüber dem in den Behältern *B* enthaltenen Zink, und der hiebei entwickelte Wasserstoff wirkt vortheilhaft auf die Eisenoberfläche. Statt der Becher *M M* kann man auch eine Zunge oder eine andere beliebige Einschaltungsvorrichtung anbringen, die man auch, wenn erforderlich, von Hand verstellbar einrichten kann. Statt des Eisens lässt sich für die Behälter *B* oder die diesen entsprechenden ähnlichen Vorrichtungen Platin verwenden.

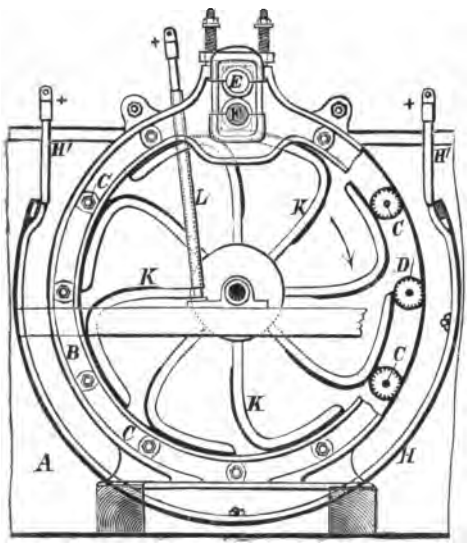
Patentansprüche: 1. Elektrolytisches Bad zur Zinkfällung aus einer alkalischen Lösung, gekennzeichnet durch die Anordnung gelochter Anoden von leitendem, in der Lösung nicht zersetzbarem Material zwischen der Kathode und zwei durchlässigen, Zink enthaltenden Eisengefäßen, die mit den Anoden in leitende Verbindung gebracht werden können. 2. Zur Verbindung der Eisengefäße mit den Anoden nach Anspruch 1. die Anordnung eines automatischen Ausschalters, durch den die Anoden mit den

Digitized by Google

Gefäßen verbunden werden, sobald der von der Anode zur Kathode gehende Strom unter eine gewisse Grenze sinkt, die Verbindung jedoch unterbrochen wird, sobald ein stärkerer Strom hindurchgeleitet wird.

Um eine große Menge Draht gleichzeitig mit einem beliebig starken Niederschlage versehen zu können, wendet W. S. Rawson [1]) folgenden Apparat an (Fig. 17 und 18). Das Gefäß *A* hat isolierte Endrahmen *B*, um die Längsstäbe *C* angeordnet sind, die isolierende gerillte Rollen *D* tragen. Der obere Theil des Rahmens hat zwei geriffelte Walzen *E*, *F*. Die obere besitzt in ihren Rinnen Kautschukringe, die den Draht in die Rinnen der unteren Walze pressen. Letztere trägt auf ihrer Welle eine Scheibe *G*, die durch Eintauchen in einen Quecksilbernapf die Verbindung mit dem negativen Pole der Stromquelle herstellt. Die Welle wird durch eine Riemenscheibe *M* gedreht. Außerhalb der Rolle *D* steht ein mit durchlöchertem Metall oder Drahtnetz *H* bedeckter Rahmen, der durch Stangen H^1 mit dem positiven Pole der Dynamo verbunden ist. Die Welle der Rollen *D* wird durch eine Riemenscheibe *N*

Fig. 17.



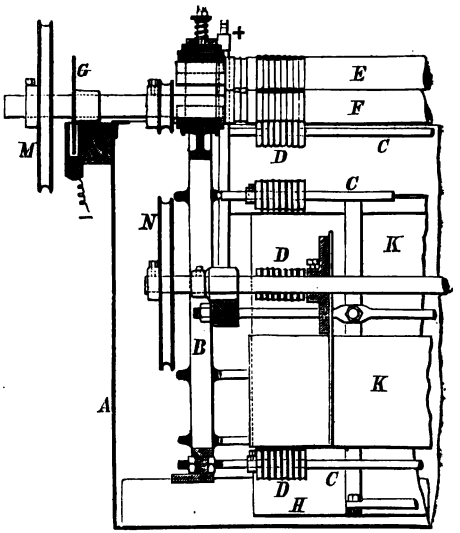
[1]) E. P. 6069 vom 18. 3. 1896.

Digitized by Google

angetrieben, ist durch *L* ebenfalls mit dem positiven Pole verbunden und trägt ein Rad mit einer Anzahl gekrümmter Schaufeln *K* aus durchlöchertem Metall oder Drahtnetz zur Durchrührung des Elektrolyten. Durch diese Anordnung sind Anoden befestigt und beweglich.

Zum Verzinken bringen G. R. Elkington und O. W. Barratt[1]) Kupfer oder Messing in Berührung mit Zinkpulver oder -stückchen, die sich in siedender Zinkchloridlösung befinden. Vorher kann die Platte mit verdünnter Quecksilbernitratlösung behandelt werden. Eisen und Stahl werden vor dem Verzinken durch Tauchen verkupfert.

Fig. 18.



Schmiedeiserne Gegenstände, die mit anderen Metallen ohne Anwendung einer getrennten Stromquelle überzogen werden, nimmt J. Burrow[2]) öfter aus dem Bade, behandelt sie mit einer Büffellederwalze, dreht sie um und setzt das Überziehen fort. Das 80° warme Zinkbad enthält vortheilhaft etwas Mercurichlorid oder -nitrat.

---

[1]) E. P. 7742 vom 24. 7. 1838. — [2]) E. P. 1175 vom 25. 4. 1857; vergl. a. Bd. 2 bei Kupfer und Bd. 4 bei Blei.

Digitized by Google

Nach J. Elmore[1]) wird der zu galvanisierende eiserne Gegenstand zunächst in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (1 : 10) an der Oberfläche von allem Rost und allen Unreinigkeiten befreit, darauf in reinem Wasser abgespült, dann in eine Zinksalzlösung eingetaucht und mit dem positiven Pol einer starken dynamo-elektrischen Maschine verbunden. In dieselbe Lösung werden Zinktafeln oder Zinkblöcke eingehängt, die mit dem negativen Pol der Maschine verbunden sind. Die verzinkten Gegenstände lässt man abtropfen und spült sie in kochendem Wasser, worauf sie sofort in Trockenkammern oder in heißen Sägespänen getrocknet werden. Die auf diese Weise erzeugte Zinkoberfläche wird mit Metallglanz versehen, indem der Gegenstand rasch über ein helles Feuer oder eine rothwarme Metallplatte hingeführt oder auch einige Minuten in eine Heizkammer gebracht wird, deren Temperatur eben ausreicht, das Zink zu schmelzen. Ein scheckiges oder wolkiges Aussehen kann dem Überzuge dadurch gegeben werden, dass man in dem Augenblicke, wo das Metall flüssig wird, dem Gegenstand eine geringe Erschütterung ertheilt durch einen Stoß o. dergl.

Patentansprüche: 1. Galvanisieren von eisernen Gegenständen durch Einhängen in Zinksalzlösungen in der beschriebenen Weise unter Zuhilfenahme dynamo-elektrischer Maschinen. 2. Die Hervorbringung von Metallglanz oder einem scheckigen, wolkigen Aussehen des wie oben erzeugten Überzuges durch Erwärmen und Erschütterungen, welche dem erwärmten Gegenstande ertheilt werden.

Beim Galvanisieren zieht E. Deutgen[2]) die Drähte über Rollen durch das Bad.

---

[1]) D. P. 17406 vom 11. 10. 1881; E. P. 922 vom 3. 3. 1881. — [2]) E. P. 4861 vom 12. 10. 1883; B. P. 63064 vom 31. 10. 1883.

Digitized by Google

Um nicht genöthigt zu sein, den zu behandelnden Gegenstand in das Bad einzutauchen, treffen G. Wagener und C. Netto[1]) die Anordnung so, dass der Gegenstand den einen festliegenden Pol der Batterie bildet, während der andere Pol zugleich mit der zu zersetzenden Flüssigkeit in solche transportable Form[2]) gebracht wird, dass er über die Oberfläche des Gegenstandes hinweggeführt werden kann. Zur näheren Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen: Es soll eine größere Eisenplatte mit metallischem Zink überzogen werden. In diesem Falle würde die Platte mit dem negativen Pol verbunden sein, die Anode, der bewegliche Pol, aus einer Zinkplatte von passender Form und handlichen Dimensionen bestehen. Diese Zinkplatte ist auf einer Seite mit einem Flanellbausch überzogen, auf der anderen Seite mit einer Handhabe versehen und mit dem positiven Pol der Batterie verbunden. Die Sättigung des Bausches mit der Zinklösung erfolgt entweder durch wiederholtes Eintauchen in frische Lösung oder durch continuierlichen regulierbaren Zufluss, der nach Bedarf abgestellt werden kann. In letzterem Falle, d. h. wenn die Sättigung des Bausches durch Zufluss erfolgt, ist die Zinkplatte durchlocht und der Zufluss erfolgt durch den hohlen Handgriff, der am freien Ende durch Kautschukschlauch mit dem Behälter der Lösung, am anderen Ende (in dem Loch in der Zinkplatte steckend) mit dem Flanellbausch in Verbindung steht. Als Lösung hat sich in diesem Falle eine möglichst neutrale, d. h. auch in der Wärme kein Zink mehr angreifende Chlorzinklösung bewährt. Statt der Anode die Form einer Platte zu

---

[1]) D. P. 29844 vom 28. 3. 1884; E. P. 15365 vom 21. 11. 1884. — [2]) Vergl. Bd. 2, bei Kupfer.

Digitized by Google

geben, wird man in solchen Fällen, wo die Oberfläche des Gegenstandes große Unregelmäßigkeiten bietet, besser einen Pol anwenden, der in der Form eines elastischen Pinsels angefertigt ist und den Strom durch geschmeidige Metalldrähte, die in dem Pinsel enthalten sind, zuleitet. Das „Wanderbad", d. h. der bewegliche Pol mit der zu zersetzenden Flüssigkeit, lässt sich auch vermittels passender Mechanismen über die Oberfläche des zu behandelnden Gegenstandes hinwegführen.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren, Gegenstände mit metallischen Überzügen zu versehen, bestehend in dem Überstreichen der betreffenden Gegenstände mit einem das galvanische Bad enthaltenden und mit der Leitung einer elektrischen Batterie in Verbindung stehenden, durchlässigen Körper (Flanellbausch) in der Weise, dass der zu überziehende Gegenstand den einen Pol bildet, während das transportable Bad (Flanellbausch) den anderen Pol der Batterie enthält. 2. Der aus der Metallscheibe, dem Bausch und der Handhabe combinierte Apparat, welcher in geeigneter Weise mit dem entsprechenden Pol einer Batterie oder eines anderen Elektricitätserzeugers durch geschmeidige Leitungsdrähte verbunden ist. 3. Die Anwendung eines elastischen Pinsels (als Ersatz der Metallplatte), welcher den Strom durch geschmeidige Metalldrähte, die in dem Pinsel enthalten sind, zuleitet. 4. Die Sättigung des Bausches des Pinsels durch wiederholtes Eintauchen in frische Flüssigkeit, bezw. zu zersetzende Lösung oder durch continuierlichen regulierbaren Zufluss.

Mit den eben beschriebenen Polen war es schwierig, einen gleichmäßig glänzenden Niederschlag von Zink auf die Dauer zu erzeugen; außerdem wurde das Gewebe des Bausches bald durch die Lösung angegriffen. Dagegen hat sich [1]) ein Pinsel als zweckmäßig erwiesen. Auf einem 3—5 *cm* breiten und ungefähr 80 *cm* langen Zinkblechstreifen wird eine Lage Borsten, Palmbast oder ähnliches Material gelegt und das ganze dann in einer Spirale aufgewickelt. Außerdem wird beim Wickeln in

[1]) D. P. 34400 vom 26. 6. 1885; Zus. z. D. P. 29844.

Digitized by Google

jede Windung in rechtem Winkel ein rechtwinkliger Zinkstreifen gelegt. Diese Zinkstreifen werden auf einen Holzstab gelegt, mit passendem Isoliermaterial umwickelt, wodurch eine feste Handhabe entsteht, und schließlich in der Klemme, die den Leitungsdraht hält, vereinigt. Entsprechend dem zu erzeugenden Metallniederschlage wird anstatt des Zinkblechs anderes Metall für die Spirale und Streifen des Pinsels genommen, dessen Handhabe auch hohl sein kann, um die entsprechende Metallsalzlösung, das Bad, periodisch oder continuierlich zuzuführen. Dieser Pinsel nimmt etwaige lockere Niederschläge oder Oxyde mechanisch weg, erzeugt aber eine feste und glänzende Oberfläche.

Patentanspruch: Zur Ausführung des unter Nr. 29844 patentierten Verfahrens ein Pinsel, der aus einem spiralförmig gewundenen Blechstreifen von passendem Metall, Zwischenlagen aus Borsten, Palmbast o. dergl. und in die Spiralwindungen eingelegten, auf einen eventuell hohlen Holzstab aufgelegten und nach außen isolierten Blechstreifen von gleichem Metall hergestellt ist, welch letztere Streifen in der Klemme, die den Leitungsdraht hält, mit einander vereinigt sind.

R. K. Boyle[1]) überfährt auch den zu plattierenden Gegenstand mit einem Stifte des Metalles, von dem ein Niederschlag hergestellt werden soll. Der Strom wird durch einen Elektromagneten häufig unterbrochen und geschlossen. Oder der Gegenstand wird mit Metallfolie bedeckt und die Verbindungsstelle intermittierenden Entladungen ausgesetzt.

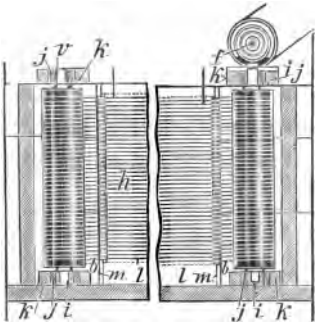
In reinem und compactem Zustande will A. S. Elmore[2]) Zink aus seinen Sulfat- oder Acetatlösungen fällen. Die Kathode besteht aus einer rotierenden eisernen Scheibe oder einem Cylinder und ist mit Glätter versehen. Die Anode besteht vortheilhaft aus Eisen. Wird

[1]) E. P. 11291 vom 4. 9. 1886. — [2]) E. P. 17205 vom 30. 10. 1889.

Digitized by Google

eine wenig lösliche oder unlösliche gebraucht, so führt man zur Vermeidung der Polarisation ein niedriges Oxyd des Schwefels ein. Durch Heber oder Überläufe wird der Elektrolyt in dem mit Diaphragmen versehenen Gefäße in Circulation erhalten. Die ausgebrauchte Lauge lässt man über Zinkoxyd oder -carbonat fließen.

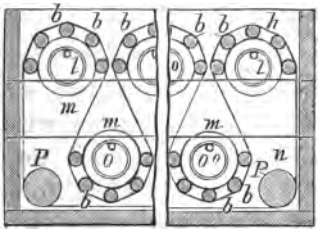
Fig. 19.



Einrichtungen, um beim Überziehen von Draht ihn von einer Trommel zur andern überzuführen, beschreibt T. L. Hemming.[1])

Die gerillten Walzen *b* (Fig. 19),[2]) über die der endlose Draht *h* geht, bringen Rovello Syndicate und J. C. Howell[3]) vertical an jedem Ende des Bottichs an. Eine Reihe dieser verticalen Walzen wird von *f* aus betrieben. Damit der Draht beliebig stark gemacht werden kann, sind die Träger *i* aus Ebonit, hartem Holz etc. von elastischen Ringen (z. B. aus Kautschuk) *j* umgeben, die in Querstangen *k* sitzen. Zwischen den Walzen *b* können Elektroden *l* in porösen Zellen *m* angeordnet werden.[4]) Der Draht kann auch (Fig. 20) über horizontale Walzen *b* laufen, die in Segmenten eines

Fig. 20.

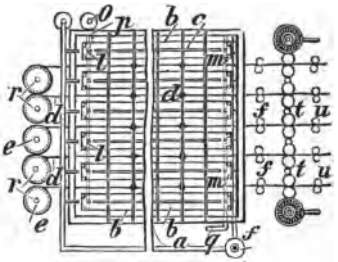


[1]) E. P. 5508 vom 31. 3. 1891. — [2]) Vergl. E. P. 1680 vom 29. 1. 1891; s. A. E. Tavernier, Bd. 2, Kupfer. — [3]) E. P. 8836 vom 25. 5. 1891. — [4]) Vergl. E. P. 12208 vom 24. 8. 1888 (s. a. Bd. 2, Kupfer), 8837 (1891).

Digitized by Google

Kreises angebracht sind, damit der Draht nicht zu sehr gebogen wird. *p*, *p* sind die rotierenden Walzen. Die cylindrischen Elektroden *l* ruhen auf Stangen *o* in porösen Zellen *m*. Bei der Herstellung von Metallstreifen wird der Unterlagsstreifen, der über die Rollen läuft, auf einer Seite gegen Metallniederschlag geschützt, auf der anderen poliert, damit der Überzug nicht entfernt werden kann. Der Streifen kann auch auf dem flachen Boden einer Rinne, die spiralförmig in eine rotierende Bleiform eingeschnitten ist, niedergeschlagen werden. Diese wird durch mechanische Mittel oder durch Schmelzen des Bleis entfernt. Bei einem verbesserten Apparate, den G. Viarengo[1]) beschreibt, laufen die Drähte etc. von Haspeln *e* (Fig. 21) durch das Bad *a* nach Rollen *f*, *t*, *u* oder Ziehplatten. Beim Durchgange durch letztere werden sie durch einen elektrischen Strom erhitzt. Die lose auf den Wellen *r* sitzenden Haspeln *e* werden durch die Wirkung der Rollen gedreht. Gummibremsen zwischen den Haspeln und ihren Wellen halten die Drähte straff. In den porösen Zellen *b* befindet sich Eisen- oder Zinksulfatlösung, um sie herum Kupfersulfatlösung. Zur Erzeugung des Stromes werden die Eisen- oder Zinkplatten *c* elektrisch mit den Drähten etc. *d* verbunden. Die Circulation der Flüssigkeit im Gefäße *a* besorgt eine Pumpe *f*. In die Zellen *b* wird Flüssigkeit durch den Trichter *o*, Röhre *p* und Öffnungen *l* eingeführt. Der Austritt erfolgt durch Öffnungen *m* und Überlauf *q*.

Fig. 21.



[1]) E. P. 20785 vom 28. 11. 1891.

Digitized by Google

3. Verschiedenes.

Zinkplatten für galvanische Batterien reinigt H. B. Leeson[1]) dadurch, dass er sie in einer Säure oder in einer Salzlösung zur Anode macht.

Das Ablösen des Zinks von galvanisierten Abfällen unterstützen W. S. Rawson und R. Heathfield[2]) dadurch, dass sie letztere zur Anode machen und eventuell noch durch die Reibwirkung in einem rotierenden Fass.

Zum Abbrennen stellen Rawson & Woodhouse & Rawson United Ltd.[3]) die Platten in verdünnte Säure und schicken einen Strom durch, der von Zeit zu Zeit umgekehrt wird. Beim Weißbrennen wechseln die Metall- mit Kohlenplatten ab. Das Verfahren kann zum Reinigen der Löthstellen von Eisen und Stahl dienen. S. O. Cowper-Coles[4]) entfernt den beim elektrischen Abbrennen entstehenden Schiefer, dessen Abheben von der Platte durch Magnete erleichtert werden kann, in Trögen, die theilweise durchlöchert sind und sich in dem Bade niederdrücken lassen. Das Bad wird durch Dampf erhitzt und enthält Kohlenanoden. Der Elektrolyt wird ständig durch eine Pumpe abgesaugt und vor der Wiedereinführung in die Zelle filtriert. Die Metallplatten können continuierlich durch das Bad bewegt werden.

Eisen verzinnt[5]) Ch. Beslay[6]) vor dem Verzinken. Das Zinnbad enthält Metastannate oder Cyanure oder mehrere solcher niederen Salze, das Zink- oder andere Metallbad Oxydverbindungen, wie Sulfate und Acetate.

---

[1]) E. P. 9374 vom 1. 6. 1842. — [2]) E. P. 20365 vom 24. 10. 1894. — [3]) E. P. 244 vom 5. 1. 1893. — [4]) E. P. 15507 vom 15. 8. 1893. — [5]) Vergl. Bd. 1, S. 41 ff. — [6]) E. P. 1896 vom 28. 6. 1862.

Digitized by Google

Auch C. Mason[1]) gibt vor dem Elektroplattieren einen Überzug von Zinn oder Zink oder einer Legierung beider.

Die Niete, die im Schmelzfluss verzinkte Stücke verbinden, wollen L. und A. Oudry[2]) galvanisch mit einer starken Zinkschicht überziehen.

Um Kupferröhren oder -gefäße zu schützen, überziehen sie Th. Redwood und Th. F. Blackwell[3]) mit Zink.

Zur Herstellung von plattiertem Draht bedeckt ihn C. R. Smith[4]) erst elektrolytisch mit einer dünnen Metallschicht, legt darauf ein Flussmittel und dann das Plattierungsmetall, verlöthet durch Erhitzen und zieht zu feinerem Drahte aus.

Die Fällung des Zinks durch inneren Strom aus siedenden Zinkchloridlösungen beschreibt J. Webster.[5])

In Zinksulfatlösung gebrauchen E. Parry und Th. H. Cobley[6]) Anoden aus Blei oder Kupfer, die platiniert sein können, oder aus einem anderen säurebeständigen Material oder auch aus Zink.

Die Weiterbehandlung des elektrolytisch erhaltenen Zinks beschreiben W. Wright und J. B. Hamond.[7]) Es wird gewaschen, zu einer dünnen Platte gewalzt und geschmolzen.

4. Legierungen.

Zur Amalgamation von Zinkplatten schlägt H. B. Leeson[8]) Quecksilber auf ihnen elektrolytisch nieder.

---

[1]) E. P. 22092 vom 20. 11. 1895. — [2]) E. P. 795 vom 11. 4. 1855. — [3]) E. P. 5323 vom 18. 12. 1880. — [4]) A. P. 448594; El. World (1891) 17, 252. — [5]) E. P. 2095 vom 15. 8. 1866. — [6]) E. P. 1120 vom 16. 3. 1880. — [7]) E. P. 17466 vom 16. 9. 1893. — [8]) E. P. 9374 vom 1. 6. 1842.

Digitized by Google

Zum Verzinken von Eisen und Stahl scheidet man[1]) mit ziemlich starkem Strome aus folgendem Bade erst Quecksilber, dann Zink ab. Eine Lösung von 50 *g* Quecksilbernitrat und 150 *g* Kaliumcyanid in 10 *l* Wasser und eine von 50 *g* Zinksulfat in starker Lauge (?) werden vermischt und mit etwas Natriumphosphat versetzt. Das Zink kann[2]) dem Bade auch durch anodische Lösung zugeführt werden.

Bei der galvanischen Verzinkung geben R. Heathfield und W. S. Rawson[3]) den Gegenständen erst einen dünnen elektrolytischen Quecksilberüberzug aus saurer Sulfatlösung, die etwas Zink enthalten kann. Das alkalische Bad wird dadurch angereichert, dass man Zink in Contact mit Eisen hineinstellt.

Eine Zinn-Zink-Legierung schlägt J. Corduan[4]) auf Buchdrucklettern aus einer Lösung von Zinkweiß und Zinnchlorid in heiß gesättigter Kaliumcyanidlösung nieder. Über Zink-Kupfer- und Zink-Eisen-Kupfer-Legierungen ist schon früher[5]) berichtet.

Auf allen Metallen will Ch. Cl. Person[6]) fest haftende Zinkniederschläge aus einem Elektrolyten erhalten, der durch Auflösen von Zinkoxyd in Alaunlösung oder (weniger gut) durch Lösen gefällter Thonerde in Zinksulfatlösung gewonnen wird.

V. J. Ch. Roque[7]) gibt ein Bad an aus Zinnchlorür, Zinkchlorid, Kaliumbitartrat, saurem Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid.

Damit Zink sich auf Guss, Stahl und Eisen regelmäßiger absetzt und gut haftet, fügt man[8]) den Bädern

---

[1]) J. appl. él. 1891, 401. — [2]) J. appl. él. 1892, 58. — [3]) E. P. 16105 vom 23. 8. 1894. — [4]) E. P. 1385 vom 6. 6. 1860. — [5]) Vergl. Bd. 2, bei Kupfer. — [6]) E. P. 951 vom 27. 4. 1854. — [7]) E. P. 2725 vom 18. 9. 1869. — [8]) J. appl. él. 1894, 16.

Digitized by Google

Magnesium- und Quecksilbersalz zu. Durch ersteres werden die Niederschläge härter, durch letzteres schöner gefärbt. Solche Vorschläge sind schon früher[1]) besprochen worden (Graf R. de Montgelas; A. Schaag und Eisenwerke Gaggenau; A. Schaag und R. Falk).

Nach E. Kaselowsky[2]) ist jeder, auch der geringste Zusatz eines Alkalis zu einer sauren Zinklösung schädlich, indem das Zink dabei schwammförmig gefällt wird. Wollte man nun das Alkali fortlassen, so erreicht man wohl auf kleinen und glatten Flächen im Anfang ein ziemlich günstiges Resultat; ist die Lösung aber einige Tage in Gebrauch und einem starken Strom ausgesetzt gewesen, so wird man finden, dass sie trübe geworden ist, und die Niederschläge dann nicht mehr regulinisch, sondern schwammig und aus diesem Grunde wertlos sind. Würde man aber in dieser alkalifreien Zinklösung complicierte Gegenstände aus Eisen oder Stahl mit Zink gleichmäßig überziehen wollen, so würden sich wohl die erhöhten, der Anode am nächsten zugekehrten Stellen mit Zink belegen, aber die Vertiefungen nicht. Er setzt zur Erhöhung der Leitfähigkeit (?) der im Wasser löslichen Zinksalze der Flüssigkeit Zuckerlösung[3]) zu. Ein Zusatz von Aluminiumsalz erfolgt, um einen aluminiumhaltigen Zinkniederschlag zu erhalten. Man löst auf 100 *l* Wasser 10 *kg* Zinksulfat oder 6 *kg* Chlorzink und fügt dieser Lösung dann 5 *kg* Trauben-, Stärke- oder Candiszucker und darauf 350 *g* Aluminiumchlorid oder 200 *g* Aluminiumsulfat zu. Zur Erzeugung von Niederschlägen in dieser Lösung ist nur ein mäßiger Strom

[1]) Bd. 1, S. 83—87; vergl. a. E. P. 14020 vom 1. 11. 1886 und F. P. 183320 vom 4. 5. 1887 für A. Schaag und Flürscheim & Bergmann. — [2]) D. P. 61845 vom 8. 11. 1890; vergl. El. Rev. (1891) 28, 750; L'El. (1891) [2] 3, 262. — [3]) Vergl. Bd. 1, S. 228.

Digitized by Google

nöthig. Man hat nur zu sorgen, dass dieser gleichmäßig stark bleibt. Um aber die Lösung dauernd constant zu erhalten, ist es nothwendig, dass dem Bade von Zeit zu Zeit etwas Zink- und Aluminiumsalz zugesetzt wird. Als Anode benutzt man eine Zinkplatte.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Zinkniederschlages dadurch, dass dem durch das Patent Nr. 47457 geschützten Bade, auch wenn dasselbe kein basisches, sondern ein neutrales Aluminiumsalz enthält, Trauben-, Stärke- oder Candiszucker zugesetzt wird.

Die Lösung zum gleichzeitigen Fällen von Mangan und Zink, die W. E. Newton[1]) vorschlägt, enthält die Metalle als Sulfate oder Chloride zusammen mit den Sulfaten oder Chloriden des Ammoniums oder eines Alkalimetalles. Das Bad wird vorzugsweise für Eisen verwendet.

Als Elektrolyten für Zinkfällung und in Secundärbatterien wendet H. Leitner[2]) 50 Th. conc. Zinksulfatlösung, 10 Th. Schwefelsäure, 10 Th. conc. Mangansulfatlösung, 30 Th. conc. Ammoniakalaunlösung mit Zinksulfat an. Dem Gemische wird Zinksulfat bis zur Sättigung zugefügt. Man kann auch zu der Mischung von 9 Th. Wasser mit 1 Th. conc. Schwefelsäure 1 Th. conc. Mangansulfatlösung fügen und die Flüssigkeit mit Zinksulfat und Alaun sättigen. Die Elektroden bestehen aus Bleisuperoxyd und Blei, das in obigem Elektrolyten mit Zink überzogen ist. Die erste Zinkschicht wird vor dem Niederschlagen der zweiten leicht amalgamiert.

5. Cadmium und -legierungen.

Cadmium scheiden Th. H. Russell und J. St. Woolrich[3]) aus der Lösung des Carbonats in über-

[1]) E. P. 1777 vom 29. 7. 1853. — [2]) E. P. 1572 (1897). — [3]) E. P. 12526 vom 19. 3. 1849.

Digitized by Google

schüssigem Kaliumcyanid ab.[1]) Der Überschuss darf nur klein sein beim Fällen von Cadmiumlegierungen. In diesem Falle dienen die betreffenden Legierungen oder Platten aus den Metallen, die sie enthält, als Anoden. Auf Eisen soll ein Cadmiumüberzug haltbarer als eine Zinkschicht sein.

Zum Schutze von Drahtseilen, Kabeln etc. überziehen sie S. O. Cowper-Coles und Sir B. W. Walker[2]) elektrolytisch mit Cadmium in einem Bade von Ammoniumsulfat oder des Doppelsalzes Cadmium-Kaliumcyanid. Die Anoden bestehen aus gewalztem Cadmium. Es kann auch zuerst ein Zinküberzug gegeben werden, oder dieser dem Cadmiumniederschlage folgen.

Eine Legierung von großer Widerstandsfähigkeit, deren Farbe nach der Zusammensetzung des Bades variiert werden kann, fällen W. A. Thoms und W. H. Burgum[3]) aus einer Lösung, die Zinnchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Natriumphosphat, Natrium- oder Kaliumtartrat in wechselnden Mengen enthält. Cadmium kann auch fehlen. Soll keine äußere Stromquelle verwendet werden, so muss das Bad auf 80—90° erhitzt werden. Die Anoden haben annähernd die Zusammensetzung der gewünschten Legierung.

Cadmium-Silberlegierungen mit geringem Silbergehalte werden seit den letzten drei Jahren zum Überziehen von Fahrrädern etc., solche mit 7,5% Cadmium zum Plattieren von Haushaltungsgegenständen gebraucht. Da sie mehr elektro-positiv als Nickel sind, wird der darunter liegende Stahl bei Verletzungen weniger

[1]) Über andere ältere Vorschläge vergl. S. O. Cowper-Coles, El. Rev. (1898) 43, 587; über ein Verfahren von Bertrand, El. Rev. (1894) 35, 227. — [2]) E. P. 10173 vom 25. 5. 1894. — [3]) E. P. 7854 vom 20. 4. 1894.

Digitized by Google

leicht durch Luft und Wasser angegriffen, als wenn er mit Nickel bedeckt ist. Der Überzug damit ist außerdem porös, sodass er auch in gutem Zustande schlechter schützt als einer aus Cadmium-Silberlegierung. Diese wird am besten aus der Lösung der beiden Metallcyanide in Kaliumcyanid niedergeschlagen.[1]) Mit der verlangten Natur des Überzuges muss nach Sh. Cowper-Coles[2]) das Verhältnis der beiden Metalle im Bade geändert werden. Für Legierungen mit 10—80% Cadmium eignet sich ein Verhältnis der beiden Metalle von 1:4 bis 1:7. Die besten Resultate werden erhalten, wenn in 1 *kg* 18—25 *g* Metall und nicht weniger als 3 noch mehr als 9 *g* Silber enthalten sind. Je schwächer die Lösung ist, um so geringer muss die Stromdichte sein. Um das Bad constant zu erhalten, wird die Anode, die aus der Legierung besteht, größer als die Kathode gewählt und stets für freies Cyanid im Elektrolyten gesorgt. Zusatz von Alkalicarbonat vermindert die Localwirkungen. Mit der Stromdichte ändert sich bei gleicher Zusammensetzung der Bäder der Procentgehalt an niedergeschlagenem Silber, der natürlich auch von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängt. Lösungen, die 12—18 *g* Metall in 1 *kg* und viel Cadmium enthalten, geben mit geringen Stromdichten Niederschläge mit 40—100% Silber. Lösungen, die 50—55 *g* Metall enthalten, liefern Überzüge mit 80—90% Silber, wenn auch die Stromdichte in weiten Grenzen schwankt. Man arbeitet am besten mit starken Lösungen, da man dann größere Stromdichten gebrauchen kann. Diese kann man noch erhöhen, wenn

---

[1]) E. P. 13460 vom 8. 8. 1891; F. P. 217349 vom 10. 11. 1891 für London Metallurgical Comp. und S. O. Cowper-Coles. — [2]) El. Rev. (1898) 43, 587.

Digitized by Google

man rührt. Ein ruhender Elektrolyt gibt aber unter sonst gleichen Bedingungen einen anders zusammengesetzten Niederschlag als ein bewegter. Cadmium-Silberlegierungen werden [1]) ähnlich erhalten.

[1]) E. P. 1391 vom 23. 1. 1892; A. P. 487176.

Digitized by Google

II. Blei.

A. Gewinnung des Bleis.

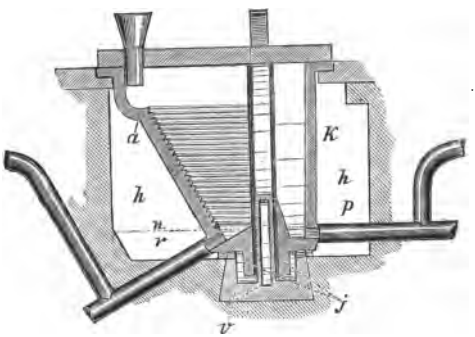
Wismuthhaltige Glätte verarbeitet W. Borchers [1]) in folgendem Apparate (Fig. 22). Bei dem aus drei Gusseisentheilen bestehenden Schmelzgefäße sind *a* und *k* horizontale Halbcylinder, die je links und rechts durch eine geneigte Stirnwand geschlossen sind. Der mit Ansätzen versehene halbe hohle Eisenring *v* hat umgekehrt-T-förmigen Querschnitt. In die dadurch gebildeten beiden halbkreisförmigen Nuthen wird zunächst Isoliermaterial eingefüllt. In sie werden auch die Flantsche *ff* der beiden Halbcylinder, die das Ganze zusammenhalten, gefügt. Dem Hohlringe *v* wird durch Rohr *e* Wasser zugeführt, das bei *x* ab- oder bei *s* überfließen kann. Die Rohre *r* und *p* regeln den Stand der geschmolzenen Massen im Zersetzungsgefäß und dienen als Ablauf für die Metalle. Ein Heizcanal *h*, den rußfreie Verbrennungsgase durchziehen, umgibt das Schmelzgefäß. Vor dem Anheizen stellt man den Wasserzufluss an. Nach dem Anheizen gießt man in die Rohre *r* und *p* so viel Blei, dass es bis in die beiden Kesselabtheilungen tritt. Dann schmilzt man in einem besonderen Kessel ein Gemisch von Alkalichloriden im Verhältnis ihrer Molecular-

[1]) Z. Elektroch. (1894) 1, 13.

Digitized by Google

gewichte, deren Schmelzbarkeit durch Erdalkalichloride erhöht werden kann und gießt in das Zersetzungsgefäß. In die Rohre darf keine Schmelze treten. Ist der Schmelztopf annähernd voll und haben sich die Eisentheile in der Nähe des Kühlringes mit Salzkrusten überzogen, so gibt man ein Gemenge von Glätte und Bleichlorid oder besser Bleioxychlorid zu, durch das man auch das verdampfende Kaliumchlorid ersetzt. An den Zuschlag der Bleiverbindungen schließt man sofort die Beschickung des Apparats mit Rohblei durch den Trichter und beginnt mit der Stromzuleitung.

Fig. 22.



Das Blei wird beim Überrieseln der Terrassen des Anodenraumes *a*, das nicht zu langsam geschehen soll, zum größten Theil gelöst und im Kathodenraum *k* niedergeschlagen. Bei $D_{qm} = 1000$ *A.* ($E = 0{,}5$ *V.*) wird kaum eine Spur Wismuth oder Silber gelöst. Neben sehr reinem Blei, das durch *p* abfließt, erhält man ein 90–95%iges Rohwismuth. Die oberen Ausflussöffnungen der Rohre *r* und *p* müssen so gestellt sein, dass die Höhe der Salzschmelze etwa in der Linie *o*, die Höhe des geschmolzenen Bleis etwa in der Linie *n* liegt. 1 *Pf.-Std.* gibt annähernd 4,5 *kg* Blei. Der Apparat eignet sich auch für die Anreicherung von Silber in armen Werkbleien und für die Scheidung anderer leicht schmelzbarer Producte.

Digitized by Google

Nach A. Mourlot[1]) kann amorphes Bleisulfid, eventuell im Gemenge mit Kohle durch 300 *A.* und 60 *V.* vollständig dissociiert werden.

Geschmolzene Bleiverbindungen oder -erze elektrolysiert J. Dickson[2]) mit Kohle- oder anderen Anoden.

Ein zur Elektrolyse geeignetes Bleichlorid erhält F. M. Lyte[3]) durch Kochen von Bleisulfat mit Alkalichloridlösung, die mit Magnesiumchlorid versetzt sein kann.

Das Bleichlorid, das auch durch Fällung erhalten sein kann, wird geschmolzen[4]) und in glockenförmigen Zersetzungszellen, deren unterer Rand in geschmolzenes Blei taucht, elektrolysiert. Auf diese Art kann man metallene Zersetzungsgefäße verwenden und die Kathode direct von oben in das Metall führen oder als solche das Metallgefäß benutzen. Um das Niveau des geschmolzenen Metalles dauernd constant zu halten, wird in geeigneter Höhe ein Überlauf angebracht. In die Glocke kann von oben ein Nachfüllrohr eingeführt werden, das mit seinem unteren Ende in das zu zersetzende Metallsalz taucht. Zweckmäßig schaltet man[5]) mehrere Zellen durch Röhren hintereinander und verdrängt durch das in der ersten Zelle entwickelte Chlor die atmosphärische Luft aus den übrigen Zellen, ehe man in ihnen das Chlorid schmilzt.

Als Elektrode kann[6]) eine hohle, unten geschlossene Zelle aus Kohle, Graphit o. dergl. dienen, die mit einem

---

[1]) Eng. Min. J. (1897) 63, 509. — [2]) E. P. 2254 vom 12. 8. 1862; vergl. S. 9. — [3]) D. P. 72804 vom 6. 8. 1891. — [4]) D. P. 74530 vom 27. 6. 1893; A. P. 510276 vom 5. 12. 1893; vergl. a. E. P. 17745 vom 16. 10. 1891; E. P. 4068 vom 6. 3. 1891; El. Rev. (1893) 32, 343; E. P. 5352 vom 25. 3. 1891. — [5]) D. P. 77907 vom 10. 4. 1894; Zus. z. D. P. 74530; vergl. E. P. 7264 vom 8. 4. 1893; 7594 vom 13. 4. 1893. — [6]) D. P. 73364 vom 27. 6. 1893; vergl. E. P. 21464 vom 8. 12. 1891.

Digitized by Google

Metall gefüllt ist, das unter der Zersetzungstemperatur des zu elektrolysierenden Salzes schmilzt. In die Metallfüllung kann ein nicht schmelzender Metalleiter eingefügt sein, der durch einen lose in den oberen Theil der Elektrode eingesetzten Stopfen gehalten wird.

Von Bleierzen leitet nach M. Kiliani[1]) gut: Bleiglanz. Dagegen leiten nicht oder schlecht: Weißbleierz, Grünbleierz, Gelbbleierz, Rothbleierz, Vitriolbleierz, Bournonit.

Die Verarbeitung von Bleiglanz als Anoden in neutraler Bleinitratlösung beschreiben C. Blas und E. Miest.[2])

Aus Bleiglanz, der in Stücken in stark concentrierter Bleinitratlösung um die Anode gehäuft war, konnte M. Kiliani[3]) bei $D = 1\,mg$ Blei per Min. und qcm und $E = 4{,}5\ V.$ 98,7% des Schwefels als solchen der in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich war, abscheiden. Ist Kochsalz Elektrolyt, so wird (außer vielleicht bei sehr geringen Stromdichten) ein großer Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert. Außerdem geht ein Theil der Stromarbeit für Chlor- und Wasserstoffentwicklung verloren. Das gebildete Natron fällt Bleioxyd, das nur durch fortwährenden Salzsäurezusatz, der den Process vertheuert, in Lösung gehalten werden kann. Die Bleiabscheidung erfolgt aus der Kochsalzlösung schwammig, aus der Nitrallösung in schnell wachsenden, vielfach verästelten Krystallen. Compact konnte der Niederschlag nur aus alkalischer Lösung, deren Anwendung aber im Großbetriebe kaum möglich sein wird, erhalten werden. Aus einer Lösung, die in 250 ccm 0,5 g Bleinitrat und 9 g Ätznatron enthielt, wurde bei

[1]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 237. — [2]) Essay d'Application de l'Electrolyse, Louvain et Paris 1882; Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 378; Näheres s. S. 27. — [3]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 252.

Digitized by Google

Wasserbadwärme mit $D = 0{,}0233$ *mg* Blei per Min. und *qcm* der Niederschlag tadellos. Bei größerer Stromdichte fiel er schwammig aus. In der Kälte ist auch obige Stromdichte noch zu groß. Bei Anwendung großer Anodenflächen liefert der elektrolytische Process ein ganz reines Blei. Neben Schwefel werden sich Kupfer, Silber, Antimon und Arsen an der Anode anhäufen, ebenso Wismuth und Zink, da deren Erze den elektrischen Strom nicht leiten. Eisen kann durch geringen Zusatz freier Säure zum Bade in Lösung gehalten werden. Hat es sich darin zu sehr angereichert, so muss es entfernt werden.

Lösungen, die durch Zufügen von Bleierzen zu Kochsalz- oder anderen Laugen erhalten sind, elektrolysiert J. Dickson[1]) heiß mit oder ohne Diaphragma zwischen Kathoden aus Eisen und Anoden aus Kohle, Eisen oder Zink.

Blei wollen A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier[2]) am besten durch Verwendung eines Bades aus Kochsalz oder einer erhitzten Bleichloridlösung erhalten.

Poröses fein vertheiltes Blei, das hauptsächlich für Accumulatorenplatten dienen soll, gewinnt E. Correns,[3]) indem er Bleisalze, z. B. Sulfate, mit Schwefelsäure oder Wasser und einem Bindemittel, wie Gelatine, mischt und nach dem Auftragen auf ein mit Zellen versehenes Band elektrolytisch reduciert. Zugleich mit dem Bleisalze können andere Salze reduciert werden, deren Metalle in Schwefelsäure löslich sind.

Versuche, Hartblei elektrolytisch zu Weichblei zu raffinieren, wurden nach Frölich[4]) angestellt, sind aber

[1]) E. P. 2254 vom 12. 8. 1862; vergl. S. 63. — [2]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883. — [3]) E. P. 1502 vom 24. 1. 1893. — [4]) Elektrot. Z. (1884) 5, 479.

Digitized by Google

wegen des zu kleinen Preisunterschiedes beider Producte aussichtslos.

B. Galvanotechnik des Bleis. [1])

Alkalische Bäder verwenden P. A. Graf v. Fontainemoreau[2]) und E. E. de Lobenstein.[3])

Meritens will 70—100° warme Natronlauge als Elektrolyt und Blei als Anode nehmen. Nach E. Andreoli[4]) soll so das Verbleien unmöglich sein.

A. Gutensohn[5]) gebraucht eine Lösung von Bleiphosphat in Natronlauge, der etwas Ammoniak zugesetzt ist.

O. W. Barratt[6]) löst das Metall elektrolytisch in Kaliumnitrat, Natriumchlorid und Aluminium- und Kaliumsulfat, oder in Natriumhyposulfit, oder in Kaliumcyanid, oder in Kochsalz, dem Bor- oder Weinsäure zugesetzt ist.

Liébert[7]) benutzt Bleichloridlösungen, die mit Bleioxalat versetzt sind.

Das Verbleien von Eisen erfolgt nach W. C. Wallace und R. D. Smillie[8]) auf einer elektrolytischen Kupferunterlage im sauren Bade.

Zur Bleifällung wandelt E. P. Clark[9]) erst eine Bleiacetatlösung durch Einstellen einer Zinkplatte zum Theile in Zinkacetatlösung um und lässt dann den Strom von einer Bleianode aus zu einer Kathode hindurch

---

[1]) Vergl. El. Anz. 1893, 248. — [2]) E. P. 12523 vom 14. 3. 1849. — [3]) E. P. 2623 vom 4. 10. 1871; wegen der weiteren Behandlung der verbleiten Gegenstände s. Bd. 1, S. 41. — [4]) L'El. (1899) 17, 20. — [5]) E. P. 4784 vom 9. 10. 1883; vergl. a. Bd. 1, S. 211; Bd. 2, S. 115; Bd. 4, S. 109 u. 160. — [6]) E. P. 9786 vom 15. 6. 1843. — [7]) F. P. 221893 vom 25. 5. 1892; vergl. a. Bd. 2, S. 117. u. Bd. 4, S. 109. — [8]) E. P. 3773 vom 12. 3. 1838; vergl. a. Bd. 2, S. 124. — [9]) A. P. 598313.

Digitized by Google

gehen, die wagerecht im unteren Theile der Lösung liegt. Das schaumige Aussehen des Niederschlages geht allmählich in ein federartiges über.

Q. Marino[1]) löst Bleisalze in Glycerin statt in Wasser.

Auf einer dünnen Silberschicht, mit der Stahl, Platin oder ein anderes Metall überzogen ist, und auf der eine Daguerrotypie erzeugt wurde, schlägt W. H. F. Talbot[2]) eine dünne gefärbte Haut nieder, indem er sie mit Bleiacetatlösung bedeckt und dann den Strom durchleitet.

A. Watt[3]) erzeugt elektrolytisch Färbungen auf galvanisch vernickeltem Messing, das als Anode horizontal in nahezu gesättigter Bleinitratlösung liegt. Die Kupferkathode in Form der Zeichnung wird erst auf die Anode gebracht und dann von ihr etwa 0,8 *mm* entfernt. 3 kleine Kupfer-Zink-Elemente. Der Strom darf nicht zu stark sein. Das Abfallen von Blei von der Kathode und das Verstäuben des Elektrolyten müssen vermieden werden. Das Bad wird allmählich sauer und muss dann erneuert werden.

Kiliani[4]) bezweifelt die Widerstandsfähigkeit der Färbungen[5]) gegen atmosphärische Einwirkungen.

---

[1]) D. P. 104111 vom 22. 9. 1898: vergl. a. Bd. 1, S. 42. — [2]) E. P. 8842 vom 8. 2. 1841. — [3]) El. Rev. (1887) 21, 179; Dingl. 267, 20. — [4]) F. El. (1887) 1, 503. — [5]) Vgl. a. A. Watt, Elektrolyse der verschiedensten Bleisalze: El. Rev. (1888) 22, 356, 392, 436. Über Nobili'sche Ringe im besonderen: J. appl. el. 1889, 254; 1892, 233; E. Mach: Wied. Ann (1882) 17, 858; W. Voigt, Wied. Ann. (1882) 17, 257; (1883) 19, 183; A. Guébhard, Wied. Ann. (1882) 18, 366; Ditschelner, Wien. Ber. 2. Abth. (1882) 86, 676; A. Elsas, Wied. Ann. (1886) 29, 331; (1887) 30, 620; Hopkins, El. (1891) 26, 387.

Digitized by Google

III. Nickel und Kobalt.

A. Gewinnung [1]) und Raffination.

Ausgezeichnet leiten nach M. Kiliani [2]) Rothnickelkies, Weißnickelkies und Nickelglanz; Spießkobalt, Kobaltglanz und Kobaltkies.

Aus Nickelsulfid im Gemenge mit Kohle kann man nach A. Mourlot [3]) durch 900 *A.* und 50 *V.* den Schwefel bis auf einen sehr geringen Rest entfernen. W. S. Horry [4]) röstet in Sault St. Marie, wo nach F. H Clergue [5]) 20.000 Pf. nutzbar gemacht werden, Sudbury-Erze bis auf 7% Schwefel ab und schmilzt dann ein Gemenge mit Kalk und Kohle mit Wechselstrom.

Pimelith (eisenhaltiges Nickelmagnesiumsilicat) verarbeitet H. Parkes [6]) auf Sulfat oder Chlorür und elektrolysiert.

Raymond und Pardon [7]) machen kieselige Nickelerze in Schwefelsäure zur Anode.

Aus Steinen stellt J. Strap [8]) nach Entfernung des Kupfers eine ammoniakalische Doppelsulfatlösung her. Aus gerösteten Pyriten erhaltene Laugen werden [9]) nach

---

[1]) Vergl. Ind. électroch. 1899, 18, 92; T. Ulke, Ro. 1897, 504. — [2]) Berg-hüttenm. Z. (1883) 42, 237. — [3]) Compt. rend. (1897) 124, 768. — [4]) Eng. Min. J. (1898) 66, 37. — [5]) El. (1898) 41, 449; El. World (1898) 32, 6. — [6]) E. P. 853 vom 2. 3. 1877. — [7]) F. P. 271, 738. — [8]) E. P. 4396 vom 11. 3. 1891. — [9]) A. P. 483639.

Digitized by Google

Abscheidung des Kupfers und Eisens auf Nickel verarbeitet.

In Neu-Kaledonien wird [1]) Nickelsulfat mit Gips verschmolzen. Dann gießt man Anoden und elektrolysiert in stetig bewegter ammoniakalischer Nickelsulfatlösung.

Ricketts [2]) will Rohnickel-Anoden in einem sauren Bade aus Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und Natronlauge behandeln. Kupfer soll an die Kathode gehen, während sich Nickelalkalisulfate aus der Lösung ausscheiden.

Die bei der Elektrolyse mit Anoden aus eisenhaltigem Rohgut erhaltene Lauge sättigt L. Münzig [3]) mit Nickeloxydul und führt sie an unlöslichen Anoden vorbei, wodurch die Eisensalze oxydiert und aus der Lösung abgeschieden werden. Kupfer wird vorher durch Eisen entfernt.

A. E. Scott [4]) verarbeitet die Erze mit einem Elektrolyten aus Seewasser oder ähnlichen Flüssigkeiten.

Zur Elektrolyse geeignete Chlornickellösung erhält T. Storer [5]) durch Erhitzen silicathaltiger Nickelerze mit Eisenchloridlösung unter Druck.

Doppelt hydratisierte Silicate von Nickel und Magnesium rösten A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier [6]) mit Kohle und elektrolysieren in Salz- oder Ammoniaklösung. Nickel und Kupfer werden durch Elektrolyse in Kupfersulfatlösung getrennt.

H., H. A., W. W. Wiggin und A. S. Johnstone [7]) lassen beim Raffinieren den Chlorürelektrolyten circulieren.

---

[1]) Bull. intern. de l'él. 1892, 70. — [2]) A. P. 505846 und 514276 vom 6. 2. 1894. — [3]) D. P. 81888 vom 15. 8. 1894. — [4]) E. P. 944 vom 20. 2. 1883. — [5]) E. P. 22721 (1896); A. P. 603797; D. P. 100142. — [6]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883. — [7]) E. P. 3923 vom 27. 3. 1885.

Digitized by Google

Zur Anreicherung von Nickelgüssen elektrolysiert Le Verrier[1]) in kaum alkalischem Bade von Nickelchlorür mit Calciumhypochlorit oder von Nickelsulfat mit Natriumhypochlorit. Das gleichzeitig niedergeschlagene Eisenoxyd wird zwischen Bürsten entfernt.

C. Hoepfner[2]) verschmilzt kieselige Nickel- und Kobalterze mit sulfidischen Kupfererzen oder edelmetallhaltigen Pyriten und behandelt[3]) den Stein mit Kupferchloridlaugen und durch Elektrolyse nach den E. P. 6736 (1884), 4626 (1888), 18080 (1890), 22030 (1891) und 18900 (1892).

Die aus Nickelerzen oder -schlacken unter Druck durch Ammoniak erhaltene Lösung elektrolysiert E. Hermite[4]) zwischen Eisen-Kathoden und Kohlen-Anoden.

Nickelsulfat oder -sulfitlösungen lässt C. Hoepfner[5]) bei der Elektrolyse von Nickelchlorürlösungen mit Anoden aus Blei, Bleilegierungen oder Schwefelblei in den Kathodenraum fließen.

Früher hat er[6]) neutrale oder mit schwachen Säuren (Citronen-, Phosphorsäure) versetzte Lösungen an der rotierenden oder oscillierenden Kathode vorgeschlagen, während die unlösliche Anode in die Lösung eines elektropositiveren Metalls tauchen sollte. Die Diaphragmen bestehen aus nitrierter Baumwolle oder nitrierten Leinen.

Zur Trennung des Eisens, Zinks und Kobalts vom Nickel versetzen Basse & Selve[7]) die Lösung mit fällungshindernden organischen Substanzen (besonders

---

[1]) F. P. 283394 vom 28. 2. 1899. — [2]) E. P. 11307 vom 11. 6. 1894. — [3]) Vergl. Bd. 2, S. 15 ff. — [4]) E. P. 2157 vom 25. 1. 1884; vergl. a. Bd. 2 (Kupfer). — [5]) D. P. 101177 vom 19. 6. 1895; Näheres siehe Bd. 4, S. 36. — [6]) E. P. 13336 vom 8. 7. 1893. — [7]) D. P. 64251 vom 22. 12. 1891; F. P. 219586 vom 22. 2. 1892.

Digitized by Google

Weinsäure), dann mit conc. Alkalilauge in mäßigem Überschusse und elektrolysieren. Nickel bleibt in Lösung oder geht an die Anode. Aus der Lösung oder Suspension wird es dann nach Zusatz von Ammoniumcarbonat elektrolytisch als Metall abgeschieden.

G. Vortmann[1]) will gefunden haben, dass sich bei der Elektrolyse neutraler, mit Alkalisulfaten oder Erdalkalisulfaten versetzter gemischter Nickel- und Kobaltlösungen, denen vortheilhaft noch 1% Kochsalz zugesetzt ist, an der Kathode die Hydroxydule abscheiden, dass aber bei Umkehrung des Stromes nur das Nickelhydroxydul in Lösung geht, während das Kobalthydroxydul oxydiert wird.

Werden nach A. Coehn und E. Salomon[2]) kupferhaltige neutrale Lösungen der Sulfate oder Nitrate des Nickels und Kobalts elektrolysiert, so scheidet sich Kupfer an der Kathode und Kobaltsuperoxyd an der Anode ab, während Nickel in Lösung bleibt.

T. R. Canning[3]) verwendet die Nickelblöcke oder -würfel, wie sie aus den Raffinerien kommen, als Anoden. Sie werden nur an zwei gegenüber liegenden Seiten mit Rinnen versehen, sodass nach dem Zusammenbau senkrechte Löcher für Kohlenstromzuleiter bleiben. Das mit Kohle ausgelegte und mit Kohlenansätzen versehene Gestell, das die Anoden aufnimmt, hat vorn Latten oder Weidengeflecht und hinten eine in Angeln bewegliche Wand, sodass die Blöcke leicht ausgewechselt werden können.

---

[1]) D P. 78236 vom 10. 5. 1894. — [2]) D. P. 102370 vom 4. 3. 1898; E. P. 9153 vom 20. 4. 1898; F. P. 277085 vom 18. 4. 1898; vergl. a. Z. Elektroch. (1898) 4, 501. — [3]) D. P. 96132 vom 10. 8. 1897; E. P. 28288 vom 10. 12. 1896.

Digitized by Google

Die elektrolytische Raffination des Bessemer-Nickel-Kupfersteins ist nach T. Ulke [1]) lohnend, da die Differenz im Verkaufspreis zwischen Rohmaterial und raffinierten Metallen 650 bis 850 M. für 1 *t* beträgt und elektrische Kraft für 67 bis 84 M. für 1 Pf.-Jahr von 24 St. täglicher Leistung zu haben ist.

Man kann auch aus dem Rohsteine durch Tops- und Bottomschmelzen mit Natriumsulfat und Koks an Nickelsulfid reiche Bottoms herstellen, diese rösten, das Nickeloxydul reducieren und aus dem unreinen Metalle (95 bis 96% Nickel, 0,2—0,6% Kupfer, 0,75% Eisen, 0,25% Silicium, 0,45% Kohlenstoff, 3% Schwefel und 16 *g* Platin auf 1 *t*) Anoden herstellen. Durch elektrolytische Raffination, wahrscheinlich in Cyanidbädern, erhält man dann ein Reinnickel von der Zusammensetzung 99,5 bis 99,7% Nickel, 0,1—0,2% Kupfer, 0,03% Arsen, 0,02% Schwefel, 0,1% Eisen und Spuren von Platin. Kaliumcyanid soll das Abschalen des Nickelniederschlages bei größerer Dicke verhindern; es löst aber andererseits auch einen Theil des Platins, das dann mit dem Nickel zusammen ausfällt. Dieser Übelstand tritt bei der Abscheidung des Nickels aus der ammoniakalischen Lösung des Sulfats nicht ein. Kupfer, Arsen und Eisen dürfen sich in dem Nickelbade nicht zu sehr anhäufen.

Elektrolyt-Nickel wird [2]) gegenwärtig hergestellt von der Balbach Smelting and Refining Comp. in Newark, N. J. (500 *kg* täglich) aus dem von der Orford Copper Co. gelieferten Rohmateriale, von der Canadian Copper Comp., die eine große Versuchsanlage zur Verarbeitung von gebessertem Nickelconcentrations-

[1]) Z. Elektroch. (1897) 3, 521. — [2]) Vergl. G. Kroupa, Öst. Z. Berg-Hüttenw. (1896) 44, 470; J. B. C. Kershaw, El. Rev. (1898) 43, 622; Sh. Cowper-Coles, ebenda S. 926; „Pertinax", ebenda 44, 10.

Digitized by Google

stein in Cleveland besitzt, von Gustav Menne & Co. in Siegen und von H. Nikolajew in Nishnij-Nowgorod. Eine neue Anlage wird in Papenburg [1]) errichtet.

Platten von 9,5 *mm* Stärke werden in Newark erhalten. Zu dem Zwecke arbeitet man mit heißen Bädern, obgleich man nach T. Ulke [2]) auch mit kalten Lösungen unter geeigneten Bedingungen dicke Platten erzielen könnte.

Die Elektrolyt-Nickel erzeugenden Werke stellt W. Borchers [3]) in folgender Liste zusammen:

Die Anlagen wurden eingerichtet von den Firmen	Jetzige Eigenthümer	in Betrieb Pferdekräfte	
		Wasserkraft	Dampfkraft
Vereinigte Staaten von Amerika.			
	Balbach Smelting & Refining Co., Newark, N. J. Canadian Copper Co., Cleveland, Ohio (Versuchsanlage)		
Deutschland.			
Elektricitäts-A.-G. vorm. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.	Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft Papenburg a. Ems		
C. Schreiber, Burbach, Siegen	C. Schreiber, Burbach, Siegen	8	6

In Siegen erhält man [4]) aus einem Kupfernickelsteine mit 40% Kupfer und 30% Nickel unter fortwährender Wiedergewinnung des Lösungsmittels und

[1]) Vergl. L'El (1899) 17, 267. — [2]) Eng. Mag. 1898, 451. — [3]) Z. Elektroch. (1899) 6, 63. — [4]) Vergl. Z. Elektroch. (1896) 2, 434; 3, 13 u. 130.

Digitized by Google

unter Vermeidung von Abwässern und Abfällen mit 1 Pf.-Std. 30 *kg* Kupfer und 5 *kg* Nickel in großer Reinheit. Bisher ist das elektrolytisch gewonnene Nickel aber weder billiger noch reiner als das nach dem alten Verfahren erhaltene. Auch seine Homogenität ist noch nicht so groß, dass es sich direct verwalzen ließe.

Vollständig glattes und biegsames Nickel, das direct gewalzt werden kann (?), stellt die Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. mit einem Energiebedarf von 3,7—4,0 K.-W-St. für 1 *kg* dar.[1])

B. Galvanotechnik des Nickels und Kobalts.

I. Allgemeines[2]) und Bäder[3]).

Werden elektrolytische Nickelüberzüge über einige Bruchtheile des *mm* stark, so lösen sie sich gewöhnlich in dünnen spröden Blättern von der Kathode ab. Es gelingt aber nach F. Foerster,[4]) beliebig starke glänzende und zähe Schichten herzustellen, wenn der Elektrolyt auf 50 – 90° erwärmt wird. Arbeitet man unter dieser Bedingung in neutraler Sulfatlösung, die 30 *g* Nickel in 1 *l* enthält, mit Nickelanoden, die zum Auffangen des Schlammes mit Pergamentpapier umhüllt sind, unter Rühren des Elektrolyten, so erhält man mit $D_{k,\ qdm} = 0{,}5—2{,}5\ A.$ stets gut zusammenhängende Nickelbleche, die um so heller und glatter sind, je höher die Stromdichte ist. Bei 100 *g* Nickel in 1 *l* und 4 *cm* von

---

[1]) Elektroch. Z. (1897) 4, 139. — [2]) Vergl. Elektrot. (1887) 6, 23; Elett. 1887, 340; 1888, 351. — [3]) Verschiedene Recepte s. Allg. Anz. Berg-Hütten-Masch.-Ind ; Elektrot. Z. (1894) 15, 186; Lum. él. (1894) 52, 47; Wood, Gén. civ., Ecl. él. 31. 10. 1896. Beschreibung der Cannstatter Vernickelungsanstalt von Gessler & Stern im Gewerbebl. Württemb. 1885, 345. — [4]) Z. Elektroch. (1897) 4, 160.

Digitized by Google

einander entfernten Elektroden von je 2 *qdm* Oberfläche betrug bei 60° und $D = 1{,}5\,A.$ $E = 1\,V.$, bei 2 *A.* 1,3 *V.* Kohlenstoff, Silicium, Kupfer und Mangan können durch diese Raffination vollständig entfernt werden, während der Eisen- und Kobaltgehalt des Handelsnickels sich so gut wie vollständig im Elektrolytnickel wiederfindet, besonders in den zuerst abgeschiedenen Metallmengen. Auch einigermaßen große Eisen- und Kobaltmengen stören die Entstehung von gut metallisch aussehenden Kathodenniederschlägen nicht, sodass man auch aus nicht complexen Elektrolyten Legierungen in einheitlich glatter Form abscheiden kann. Während aber die Eisennickellegierungen zum Abblättern von der Kathode neigen, kann reines Eisen durch Elektrolyse einer 10 *g* Eisen in 100 *ccm* enthaltenden Eisenvitriollösung bei 80° und $D_{qdm} = 2\,A.$ aus schmiedeisernen Anoden durch elektrolytische Übertragung als gut haftender, fein krystalliner, allerdings spröder (vielleicht durch Hydrolyse von entstehendem Ferrisulfat) eisengrauer Niederschlag erhalten werden. Nickelchloridlösungen geben bei gewöhnlicher Temperatur leicht sich abrollende Blätter, bei erhöhter Temperatur in ganz neutraler Lösung ein grünes Pulver von basischen Chloriden. Setzt man aber zu 100 *ccm* Lösung, die 5—12 *g* Nickel enthält, etwa 0,25 *g* Chlorwasserstoff und hält den Säuregehalt des 50—90° warmen Elektrolyten dadurch constant, dass man in der Zeit, wo 1 *g* Nickel niedergeschlagen wird, 0,05—0,1 *g* Chlorwasserstoff als Ersatz zuführt, so kann man mit $D_{qdm} = 0{,}7-3{,}0\,A.$ schöne mattgraue bis silberweiße Bleche herstellen. Der Niederschlag ist um so heller und zäher, je höher man die Temperatur und die Concentration des Elektrolyten nimmt. Umhüllt man die Anode mit Filtrierleinwand, so gehen organische Substanzen

Digitized by Google

in den Elektrolyten und veranlassen die Abscheidung kohliger Stoffe an der Kathode; die Stromausbeute beträgt nur etwa 50% und der Niederschlag wird dunkelgrau, spröde und blättert leicht ab. In Amerika scheint auch Sulfat-, nicht Cyanidlösung zur Nickelraffination verwendet zu werden.[1]) Arbeitet man in wie oben sauer gehaltenen 80° warmen Nickelchloridlösungen, deren Gehalt 50—100 *g* Metall in 1 *l* beträgt, mit Kohlenanoden, so erhält man durch $D_{qdm} = 2\,A.$ und $E = 1{,}8—1{,}9\,V.$ anfangs unter 66—70% Stromausbeute völlig ebene, schön hellgraue und sehr feste Niederschläge. Bald aber sinkt die Stromausbeute auf $^1/_3—^1/_4$ der theoretischen, während an der Kathode kohlige Massen erscheinen und die Abscheidung spröden, zum Abblättern neigenden, kohlenstoffhaltigen Nickels veranlassen. Erniedrigung der Temperatur hindert das Auftreten organischer Verbindungen in der Flüssigkeit nicht.

Nach Sackur[2]) lässt sich ein Metall um so schwerer vernickeln, je weiter es in der Spannungsreihe vom Nickel entfernt steht. Zink braucht z. B. eine höhere elektromotorische Kraft als Messing und dieses mehr als Eisen. Kaliumcyanidlösungen haben kleinere Zersetzungsspannungen als Nickelchlorür, dieses wieder kleinere als das Sulfat. Ein gutes Vernickeln hängt nur von der Wahl der richtigen *EMK*, nicht von der Zusammensetzung des Bades ab. Eine gute Schleifmaschine für Nickelblech wird beschrieben.

Die galvanischen Nickelniederschläge haben, wie Watt[3]) an 50 verschiedenen Bädern bemerkte, meist einen gelblichen Ton. Dieser lässt sich vermeiden, wenn man

---

[1]) Vergl. dagegen T. Ulke, S. 151. — [2]) Sitzungsb. Ver. Gewerbfl. 1888, 68. — [3]) El. Eng. (1889) 3, 410, 450, 470.

Digitized by Google

dem Bade gewisse Salze beimengt, die auch die Härte des Niederschlags günstig beeinflussen.

Die für die Herstellung von Nickelbädern gebrauchten Salze müssen [1]) rein, die Lösungen neutral oder schwach sauer sein. Benutzt man Nickelanoden, so muss man allmählich mit Citronensäure, beim Gebrauche unlöslicher Anoden mit Ammoniak neutralisieren. Neben Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat und Nickelchlorür können die Bäder enthalten: Gerbsäure, Phosphorsäure, Benzoësäure, Borsäure, Natriumbisulfit, Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat.

Zum Vernickeln empfahlen Becquerel und Ruolz [2]) zuerst 1869 ammoniakalische Lösungen. Diese geben aber einen graulichen und spröden Niederschlag. Soll er schön und widerstandsfähig werden, so müssen die Bäder neutral oder fast neutral sein. Alle derartigen Vorschriften gehen auf die Patente von Adams [3]) 1869 zurück. Er löst 135 *g* reines Nickel in gelinder Wärme in nicht überschüssiger Salzsäure, fügt 2,25 *l* kaltes Wasser und so lange Ammoniak zu, bis die Lösung neutral ist, mengt mit der Lösung von 70 *g* Salmiak und verdünnt auf 10 *l*. Oder er löst 135 *g* reines Nickel in der Hitze in Schwefelsäure, die mit 2 Th. Wasser verdünnt ist, setzt Wasser zu, neutralisiert mit Ammoniak, löst 70 *g* Ammoniumcarbonat, neutralisiert mit Schwefelsäure, fügt die zweite Lösung zur ersten und verdünnt auf 10 *l*. In jedem Falle werden die Lösungen nach der Ruhe filtriert oder decantiert. Sprague empfiehlt, mit 5 *V*. zu beginnen und mit etwa 1 *V*. aufzuhören.

---

[1]) J. appl. él. 1894, 147; El. Anz. 1894, 1096; El. Rev. 36, 719. — [2]) Vergl. weiter unten. — [3]) Vergl. den ausführlichen Bericht über Vernickelung von H. Fontaine, Rev. ind. 1884, 361, 373, 381, 393, 401.

Digitized by Google

Gegenstände aus Eisen, Zinn, Blei, Kupfer und Legierungen dieser Metalle taucht J. Shore[1]) in kalte oder heiße neutrale Nickelnitratlösung und stellt mit Zink o. ä. in verdünnter Schwefelsäure o. ä. ein kurz geschlossenes Element her.

Reines Nickel will H. C. de Ruolz[2]) folgendermaßen erhalten. Handelsnickel wird, vortheilhaft unter Mitwirkung des Stromes, in einer Säure gelöst. Die Lösung behandelt man mit Chlor, fällt Eisen durch Kochen mit Calciumcarbonat, dann Nickel durch Soda, löst den Niederschlag in Salzsäure, behandelt mit Chlor und Bariumcarbonat und schlägt das Nickel elektrolytisch nieder.

W. H. Remington[3]) löst den Niederschlag, der in der Lösung von Nickel in Salpetersäure durch Kaliumcarbonat entsteht, in starker Ammoniumchloridlösung auf. Als Anode dient gepulvertes Nickel oder eine mit Nickel überzogene Kohlenplatte.

R. M. Prior[4]) setzt zu Nickelchloridlösung Ammoniumchlorid, Kochsalz und Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction. Als Anoden dienen Kohlenplatten, die mit körnigem Nickel umgeben sind. Die Stromdichte wird so gewählt, dass Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird.

Nickel fällt A. van Winkle[5]) aus den Lösungen seines Doppelchlorids oder Doppelsulfats mit Ammonium.

Zum Vernickeln von Kupfer und seinen Legierungen empfiehlt auch R. P. Herrmann[6]) Doppelchloridsalze, für Eisen Doppelsulfate. Zu vernickelnde Gebrauchsgegenstände (Tablettes etc.) werden rauh gemacht und

[1]) E. P. 8407 vom 3. 8. 1840. — [2]) E. P. 1792 vom 16. 7. 1861. — [3]) E. P. 3117 vom 10. 10. 1868. — [4]) E. P. 2554 vom 20. 6. 1876. — [5]) E. P. 380 vom 29. 1. 1878. — [6]) Sitzungsb. Ver. Gewerbfl. 1883, 199.

Digitized by Google

bleiben 24—26 Stdn. im Bade. Die Nickelschicht wird unter Verwendung von Stearinöl und gebranntem Marmor als Schleifmaterial an rotierenden Scheiben aus Tuchlappen mit etwa 3000 Touren in 1 Min. poliert. Ist Nickel Anode, so kann als Bad auch 20%ige Salmiaklösung dienen. Mit der Vernickelung beschäftigte Arbeiter bekamen in ganz kurzer Zeit Hautausschläge. Kobalt, das einen bläulich-weißen Ton zeigt, ist 3- bis 4mal so theuer als Nickel, das einen gelblich-weißen Ton hat.

Eisen- oder Kupfergegenstände verbindet A. Lévy [1]) in einer Lösung des einfachen oder Doppelchlorürs mit einem Zinkdrahte. Draht lässt man zu demselben Zwecke über Zinkrollen, oder wenn er aus Eisen oder Stahl besteht, statt dessen auch über Kupferrollen laufen.

Nickel von großer Reinheit wollen H. C. C. de Ruolz und A. de Fontenay [2]) aus der Lösung des unreinen Metalles in Schwefelsäure (?) erhalten.

Für Nickelbäder gebrauchen J. Unwin, H. J. Brook und E. G. Draper [3]) in den meisten Fällen die Doppelsulfate.

J. Baron v. Liebig [4]) setzt einen kleinen Überschuss von Ammoniak zu Nickelsulfatlösung, ähnlich verfährt er beim Kupfer.

Zur Vernickelung sind nach H. Bouilhet [5]) neutrale Bäder (von Nickelammoniumsulfat) am besten. Werden sie während der Operation nicht neutral erhalten, so wird der Niederschlag grau und brüchig. Die Gegenwart von Kali und Natron stört nicht, ist aber zu entbehren.

---

[1]) E. P. 8961 vom 19. 6. 1888. — [2]) E. P. 3026 vom 30. 12 1853. — [3]) E. P. 2454 vom 14. 7. 1874; vergl. a. Bd. 2, S. 114. — [4]) E. P. 1255 vom 3. 6. 1858. — [5]) Lum. él. (1882) 6, 115; Elektrot. Z. (1882) 3, 204; vergl. a. J. appl. él. 1888, 30, 102 und 104.

Digitized by Google

Bischof und Thiermann[1]) verwenden als Nickelbad 200 *ccm* Nickelsulfatlösung (32,8400 *g* Nickel in 1 *l*), 30 *g* Ammoniumsulfat, 50 *g* Ammoniak von 0,905 spec. Gew. und 250 *ccm* Wasser. Platinanode, $D_{qdm} = 0{,}5\ A.$ $E = 2{,}8\ V.$ Von einem stark polierten kathodischen Nickelblech löst sich der glänzende weiße Niederschlag, der einen Stich ins Gelbe hat, von selbst ab. Kobaltbad: 100 *ccm* Kobaltsulfatlösung (aus Purpureokobaltchlorid, „11,6400 *g* Kobalt in 1 *l*), 30 *g* Ammoniumsulfat, 30 *g* Ammoniak, 500 *ccm* Wasser. Oder: 250 *ccm* Kobaltsulfatlösung, 30 *g* Ammoniumsulfat, 50 *g* Ammoniak, 250 *ccm* Wasser. Anode und Kathode aus Platin. $D_{qdm} = 0{,}6\ A.$, $E = 3{,}0—3{,}2\ V.$

Nickel- und Ammoniumsulfat enthaltende Bäder macht J. Strap[2]) dadurch constant, dass er ständig Nickeloxyd an die Anode gibt.

Schaeffer, Lalance & Co.[3]) lösen 57 *kg* Nickelammoniumsulfat und 2 *kg* Kochsalz in 680 *l* Wasser zu einer Lauge von 5—8° Bé. Im alkalischen Bade wird der Niederschlag schwarz, im zu sauren krystallinisch und wenig fest. Die Lösung sollte während des Arbeitens ganz schwach sauer sein. $D_{qdm} = 1\ A.$ Dauer $1^1/_2$ Stdn.

Auch A. Casanova[4]) überzieht zur Herstellung von lithographischen Platten Zink mit Nickel aus ammoniakalischer Sulfatlösung, der Seesalz zugesetzt werden kann. Ebenso können Kupfer, Messing, Eisen und andere Metalle überzogen werden.

Nickelammoniumsulfat löst Q. Marino[5]) bei 60 bis 80° statt in Wasser in Glycerin.

---

[1]) Z. anorg. Ch. (1895) 8, 1. — [2]) E. P. 16800 vom 20. 9. 1892. — [3]) Rev. intern. de l'él. (1887) 5, 438; Rev. ind. 1887, 509. — [4]) E. P. 26193 vom 19. 11. 1896. — [5]) D. P. 104111 vom 22. 9. 1898; vergl. Bd. 1, S. 42.

Digitized by Google

Zum Vernickeln gebraucht A. Gutensohn[1]) eine Lösung von Nickelphosphat in Natronlauge, der etwas Ammoniak zugesetzt ist.

Kobalt- und Nickelbäder, die Bisulfate, Biphosphate oder Biacetate enthalten, schlagen E. Placet und J. Bonnet[2]) vor.

Nach E. Weston[3]) hat der aus dem Chlornickel-Chlorammonium gewonnene Niederschlag eine eigenthümlich matte Oberfläche, lässt sich schwer polieren und läuft an der Luft sehr leicht an. Der aus dem Doppelsulfat lässt sich viel leichter polieren, ist jedoch ebenfalls hart und spröde (wahrscheinlich durch Verbindung des Metalles mit Wasserstoff), und wenn dick, besonders leicht geneigt abzublättern. Die Lösung des Doppelchlorids lässt sich besser zum Vernickeln von Eisen gebrauchen, während sich die Lösung des Doppelsulfats mehr für das Vernickeln von Messing eignet. Beide Lösungen ändern während der Elektrolyse ihre Zusammensetzung: es entwickelt sich freies Ammoniak. Infolge dieser Veränderungen in der Lösung ändert sich auch nach und nach das niedergeschlagene Metall in Bezug auf Farbe, Härte und Biegsamkeit. Diese Missstände sollen vermieden werden, wenn die zur Verwendung kommende Flüssigkeit eine Lösung von Borsäure oder von Borsäureverbindungen enthält. Die Mengenverhältnisse für die Zusammensetzung der Lösung können innerhalb weiter Grenzen variieren, ohne dass hierdurch die Beständigkeit der Lösung beeinflusst werde. Eine sehr gute Lösung erhält man mit 5 Th. Chlornickel und

[1]) E. P. 4784 vom 9. 10. 1883; vergl. a. Bd. 1, S. 211; Bd. 2, S. 115; Bd. 4, S. 109, 145. — [2]) E. P. 22854 vom 17. 7. 1891; F. P. 214940 vom 17. 7. 1891; vergl. a. Bd. 1, S. 231; Bd. 2, S. 114. — [3]) D. P. 6741 vom 15. 12. 1878; E. P. 4921 vom 2. 12. 1878.

Digitized by Google

2 Th. Borsäure. Ferner ergeben 2 Th. Nickelsulfat und 1 Th. Borsäure ein vortreffliches Resultat. Beide Lösungen kann man dadurch noch verbessern, dass man ihnen Ätzkali, Ätznatron oder Ätzkalk so lange zusetzt, als sich der durch den Zusatz gebildete Niederschlag noch auflöst. Der aus diesen Lösungen gewonnene Niederschlag ist in hohem Grade haftend, weich, biegsam und hämmerbar. Bei der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der Nickelelektrotypen möglich gemacht. Solche Lösungen, die sonst wegen ihrer großen Neigung, basische Salze an der Kathode abzusetzen, nicht verwendet werden konnten, werden durch einen selbst geringen Zusatz von Borsäure verwendbar. Auf diese Weise lassen sich die vorher praktisch nicht verwendbaren Lösungen der Doppelsalze des Nickels mit Kalium, dann von Nickelmagnesiumsulfat und Lösungen ähnlicher Art durch Zusatz einer kleinen Menge Borsäure für sich oder in Verbindungen in wertvolle Elektroplattierlösungen umwandeln. Obgleich die Anwendung der Ammoniakdoppelsalze für Lösungen der fraglichen Art nicht sehr zu empfehlen ist, so lassen diese sich doch durch Zusatz von Borsäure sehr verbessern. Das auf diese Weise niedergeschlagene Metall haftet so fest auf seiner Unterlage, dass es möglich ist, die vernickelten Metallbleche zu stanzen, zu polieren und in die verschiedensten Formen zu bringen, ohne dass der Überzug darunter leidet. Ein kleiner Zusatz von Borsäure zu Lösungen von Chlornickelmagnesium, Chlornickelchlornatrium, Chlornickelchlorcalcium und überhaupt zu allen Lösungen von Chloriden oder Sulfaten des Nickels mit den Chloriden oder Sulfaten aller Alkalien oder alkalischen Erden, kann vortheilhaft angewendet werden. Durch Zusatz von Borsäure kann

Digitized by Google

man ferner auch Tartrate, Citrate, Acetate und andere Doppelsalze der Alkalien oder alkalischen Erden mit Nickel mit Erfolg für elektrolytische Lösungen verwenden. Borsäure kann auch zu Lösungen von Eisen-, Kupfer- und Kobaltsalzen, überhaupt zu allen in der Galvanoplastik zur Verwendung kommenden Lösungen angewendet werden, weil die Borsäure in allen Fällen das Bestreben hat, die Bildung von Wasserstoffgas zu verhindern.

Patentanspruch: Die Verwendung von Borsäure sowohl im freien Zustande als auch in Verbindung für elektrische Lösungen, insbesondere Nickelösungen.

Auch R. Kayser[1]) verwendet Zusatz von Borsäure. Eiserne und stählerne Gegenstände werden vorher im Cyanbade verkupfert. Ähnlich vernickelt H. Capelle[2]) verstählte gravierte Kupferplatten in einem Bade, das Nickelammoniumsulfat, Nickelsulfat, Borsäure, Magnesiumcarbonat und -sulfat und Ammoniak enthält. Die beiden letzteren können auch fehlen.[3])

B. Warren[4]) empfiehlt, die Anodenflächen im Verhältnis zur Oberfläche der zu vernickelnden Gegenstände recht groß zu nehmen. Entwickelung von Wasserstoff an der Kathode sollte vermieden werden. Ein Streifigwerden des Niederschlages wird durch Bewegung der Kathode verhindert. Durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff soll ein Mattwerden verhütet werden (?). Er schüttelt 4,5 *l* Badlösung, die aus einer Nickelammoniumsulfatlösung vom spec. Gew. 1,06 besteht, mit 28 *g* Schwefelkohlenstoff, lässt absetzen und fügt

---

[1]) Elektrot. (1888) 6, 407. — [2]) E P. 5977 vom 15. 5. 1885; vergl. a. Bd. 3 bei Silber und Lum. él. (1892) 43, 598. — [3]) E. P. 416 vom 9. 6. 1891. — [4]) Chem. N. (1887) 55, 62; Elektrot. 5, 552.

Digitized by Google

von der decantierten klaren Flüssigkeit 0,58 *l* zu 450 *l* Elektrolyt.

Zur Herstellung eines Nickelbades lösen F. S. Thomas und W. E. Tilley[1]) den gewaschenen Niederschlag, der aus der Lösung von Nickel in Salpetersalzsäure erhalten wird, in der Hitze in Kaliumcyanid oder -ferrocyanid. Anode ist Nickel oder ein Beutel mit Nickeloxydul. Es kann auch[2]) Perlasche (Potasche) oder Kaliumferrocyanid mit Ammoniumtartrat geschmolzen und in der heißen Lauge der Schmelze Nickeloxydul gelöst werden.

J. A. Mathieu[3]) hat propionsaures Nickel im Bade.

W. Baker und J. Unwin[4]) lösen Nickelhydroxydul in Weinsäure und fügen Ätzalkali oder Ammoniak bis zur Neutralisation hinzu, so dass die Doppeltartrate entstehen. Das Nickelhydroxydul kann auch in Weinsteinlösung aufgenommen werden.

F. Weil[5]) löst Oxydhydrat in Seignettesalz und Natronlauge.

In Hainault soll[6]) auf rauhen Eisenflächen unmittelbar ein schön weißer und zarter Niederschlag aus einem Bade erzielt werden, das in 20 *l* Wasser 1000 *g* Nickelsulfat, 730 *g* neutrales Ammoniumtartrat und 5 *g* Tannin enthält.

Zur weißen Vernickelung auf Eisen löst man[7]) 300 *g* Nickelsulfat in 10 *l* destilliertem siedenden Wasser und versetzt so, dass das Bad noch schwach sauer bleibt, nach und nach mit Nickelcarbonat. Während der Operation wird ab und zu Citronen- oder Essigsäure zum Bade gesetzt,

[1]) E. P. 2724 vom 26. 12. 1854. — [2]) E. P. 253 vom 3. 2. 1855. — [3]) A. P. 320377. — [4]) E. P. 1493 vom 29. 4. 1874. — [5]) E. P. 3392 vom 27. 8. 1878; vergl. a. Bd. 2, S. 115 u. 116. — [6]) Bull. intern. de l'él. 1837, 198; 1892, 150. Dingl. 267, 478. — [7]) Metallarb. 1885, 186.

Digitized by Google

um es stets schwach säuerlich zu halten. Man arbeitet 2—3 Stdn. mit mäßig starkem Strome und erst einige Minuten vor dem Herausnehmen der Waare mit starkem. Zur weißen Vernickelung von Zink, Zinn, Blei, Britanniametall etc. löst man in 10 *l* siedenden Wassers 200 *g* Nickelammonsulfat und 100 *g* Nickelcarbonat, kocht $^1/_2$ Stde., lässt auf 40° erkalten und neutralisiert durch Essigsäure. Das Bad wird stets neutral gehalten.

Eine geringere *EMK* als Nickelammoniumsulfat soll (?) nach J. E. Chaster[1]) Nickelammoniumcitrat zur Zersetzung erfordern. Die Lösung wird ungefähr dreiviertel gesättigt.

Zum Vernickeln von Bleizinnlegierungen setzt man[2]) die Lösung von 200 *g* Nickelammoniumsulfat in 10 *l* Wasser zu 400 *g* Nickelcarbonat, kocht $^1/_2$ Stde. lang und neutralisiert zuletzt bei 40° mit Citronensäure. Soll die Vernickelung sauber werden, so muss das Bad neutral und frei von Kupfer sein. Gegenwart von Eisen schadet nicht.

Das Bad J. Unwin's[3]) enthält Nickelnitrat, Kaliumoxalat und Kaliumsulfat. Er gibt auch[4]) ein aus dem Ammoniumdoppelsulfat bestehendes an, dem noch überschüssiges Ammoniumsulfat zugefügt ist. Besser als körniges Nickel ist gegossenes als Anode. Das überschüssige Ammoniumsulfat dient[5]) nur zur Abscheidung des Doppelsalzes behufs Reinigung. Die 6° Tw. starke Lösung des Doppelsalzes wird schwach sauer oder alkalisch gehalten. Zusätze von Ammoniak- oder Kaliumalaun oder Aluminiumsulfat etc. werden gemacht, um das Bad in gutem Zustande zu erhalten oder aufzufrischen.

[1]) E. P. 6 vom 2. 1. 1882. — [2]) Elektrot. Z. (1893) 14, 661. — [3]) E. P. 1626 vom 21. 6. 1871. — [4]) E. P. 3459 vom 21. 12. 1871. — [5]) E. P. 1548 vom 20. 4. 1877.

Digitized by Google

Die Auswahl unter einer Unzahl von Verbindungen als Zusätze zu Nickelsalzlösungen lässt J. Vandermersch[1]) zu, nämlich: Benzoë-, Salicyl- oder andere aromatische Säuren, Borsäure; Weinsäure, Citronensäure; oder ähnliche Fettsäuren; Kohlenstoffverbindungen, Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amide, Äther, Alkohole, Azoverbindungen oder ähnliche Substanzen, die entweder flüssig oder wasserlöslich sind, oder vorher in Alkohol, Äther oder einem anderen indifferenten Körper gelöst worden sind. Zu jedem *l* Lösung können auch einige Tropfen Schwefelsäure gefügt werden. An ihrer Stelle kann man gebrauchen: Schweflige Säure, Überchlor-, Ameisen-, Milch-, Essigsäure oder ähnliche Säuren oder Sauerstoffverbindungen, wie Alkohole, Äther, Aldehyde, Gummi- und Zuckerarten, Kreosot, Glycerin etc. Eine ganze Reihe anderer Substanzen wird ferner erwähnt, die Sauerstoff abgeben oder (wie Natriumsalze) die Leitfähigkeit erhöhen. Setzt man Kobaltsalz zu oder nimmt Kobalt als Anode, so soll das Nickel härter und weißer werden. Die Vorschriften sollen in gleicher Weise für Kupfer, Messing, Mangan, Cadmium, Zink und andere Metalle verwendbar sein.

Patentanspruch: Bei der Herstellung galvanischer Bäder behufs Vernickelung, bezw. Verkobaltierung der Zusatz von Benzoe-, Salicyl-, Bor-, Gallus- oder Pyrogallussäure in Combination mit einem geringen Zusatz von Schwefelsäure, bezw. schwefliger, Unterchlor-, Chlor-, Ameisen- oder Salzsäure, um dadurch eine größere Stärke des Nickel-, bezw. Kobaltniederschlages zu erzielen.

Zu Nickellösungen, die frei von Alkali sind, setzt J. Powell[2]) Benzoësäure oder benzoësaure Salze. Als

---

[1]) E. P. 5300 vom 6. 11. 1882; D. P. 23716 vom 12. 11. 1882. — [2]) E. P. 2465 vom 18. 6. 1880; Metallarb. 1881, 66.

Digitized by Google

Bäder sind z. B. brauchbar Lösungen von: 1. Nickelsulfat, Nickelcitrat und Benzoësäure; 2. Nickelchlorür, Nickelcitrat, Nickelacetat, Nickelphosphat und Benzoësäure; 3. Nickelsulfat (124 *g* auf 4,5 *l* Wasser), Nickelcitrat (93 *g*), Nickelbenzoat und Benzoësäure (31 *g*); 4. Nickelacetat, Nickelcitrat, Nickelphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumbisulfit und Ammoniak. Der Zusatz von Benzoësäure ist besonders vortheilhaft, wenn Handelssäuren zur Lösung des Nickels benutzt werden. Nickellösungen, die Ammoniak oder Alkalisalze enthalten, werden mit Natriumpyrophosphat und Natriumbisulfit versetzt. Die Benzoësäure kann theilweise oder ganz durch Salicylsäure, Gallus- oder Pyrogallussäure oder deren Salze ersetzt werden.

Nach Watt[1]) ist Kobalt zwar theurer als Nickel. Man kann aber mit weniger Salz und Strom und einer kleineren Anode auskommen. Die Niederschläge[2]) lassen sich leichter polieren, und neue blättern von alten nicht ab. Am besten zersetzt man Kobaltammoniumsulfatlösung von 1,015 spec. Gew. mit 2 *V.* und 0,8 *A.* bei 15°.

S. P. Thompson[3]) hat gefunden, dass der einzige Überzug, der in der Londoner Luft beständig ist, der von Kobalt ist. Nickel und Silber werden bald gefärbt.

A. Watt hat die verschiedensten Kobaltsalze elektrolysiert und gefunden, dass die besten Niederschläge erzielt werden aus den Lösungen des Sulfats, des Ammoniumdoppelsulfats (40 *g* auf 1 *l*), des Chlorids und des Ammonium- oder Natriumdoppelchlorids (40 *g* $Co\ Cl_2$, 30 *g* *Am Cl* auf 1 *l*). Der

---

[1]) El. Eng. (1890) 5, 232; El. World 15, 256. — [2]) Vergl. Bull. intern. de l'él. 1889, 190; Gaiffe, Rev. un. (1879) 5, Nr. 3. — [3]) J. Inst. El. Eng. (1892) 21, 561.

Digitized by Google

Strom darf nicht zu stark sein (2 kleine Daniell), da sich das Kobalt sehr leicht niederschlägt. Obgleich es theurer ist als Nickel, kosten die Bäder nicht mehr, da man für sie nur einen Drittheil der Salze gegenüber den Nickelbädern braucht.

Elektrolytische Kobaltüberzüge stellt man[1]) meist in der Lösung des Ammoniumsulfatdoppelsalzes, seltener in der des Chlorürs her. Anoden Kobalt. $E = 2\ V$. Im Anfang wird mit hoher Stromstärke gearbeitet, um schnell einen dünnen Überzug auf der ganzen Oberfläche zu gewinnen. Die Concentration und Neutralisation des Bades muss unverändert erhalten werden.

Bei der Härtung von Phototyp-Platten (Kupferdrucken etc.) in Eisenbädern liegt die Gefahr nahe, dass sie in feuchter Luft rosten. Dies will C. Hitzemann[2]) vermeiden und zugleich doppelte Festigkeit erzielen durch Kobaltieren in einer 40—50° warmen Lösung von 10 *g* Kobaltsulfat und 25 *g* Salmiak in 1 *l* Wasser.

Zur Kobaltfällung gebraucht S. P. Thompson[3]) die Lösungen der Sulfate oder Chloride des Kobalts oder der Ammoniumdoppelsalze, zu denen ein lösliches Magnesiumsalz allein oder im Gemische mit Ammoniumsalz gefügt werden kann. Beispielsweise nimmt man 1 *kg* Kobaltammoniumsulfat, $^1/_2$ *kg* Magnesiumsulfat, $^1/_2$ *kg* Ammoniumsulfat, 60 *g* Citronensäure, 120 *g* Ammoniumcarbonat und 10 *kg* Wasser. Oder: 550 *g* Kobaltsulfat und 550 *g* Magnesiumsulfat gelöst in je 5 *kg* Wasser, gemischt und mit nicht mehr als 500 *g* Ammoniumsulfat versetzt.

Kayser[4]) löst 100 *g* Kobaltsulfat und 100 *g* Ammoniumsulfat in 1,5 *l* heißem Wasser, versetzt mit 50 *g* Borsäure, lässt erkalten und filtriert.

[1]) Ind. electroch. (1898) 2, 56. — [2]) Phot. Mitth. (1886/87) 23, 303. — [3]) E. P. 4472 vom 25. 3. 1887. — [4]) Elektrot. (1889) 7, 476.

Digitized by Google

Außer aus Lösungen will J. St. Williams[1]) Nickel, Platin, Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Blei, Antimon, Wismuth u. a. oder ihre Legierungen auch dadurch auf Gefäßen niederschlagen, dass er die Salze oder Oxyde als Elektroden nimmt und durch den elektrischen Strom verflüchtigt.

2. Verfahren.

a) Vorbereitung zum Vernickeln.[2])

Über Reinigung des Nickels für galvanoplastische Zwecke berichtet Jacques,[3]) über Vorbereitung der Metalle zum Polieren und Vernickeln J. Wolff,[4]) über Reinigung des Eisens vor dem Vernickeln und das Hochglänzendmachen des Überzuges V. Dadelsen.[5])

Artikel aus Eisen oder anderem Metall taucht H. T. Brownell[6]) erst in siedendes Wasser, um „das Metall auszudehnen und die Poren zu öffnen" und dann in das auf 100° erhitzte Nickelbad. So soll ein sehr fest haftender Niederschlag erzielt werden. Der mit einem dünnen galvanischen Nickelüberzuge versehene Gegenstand kann auch auf 250—370° erhitzt werden.

F. Blanda und A. Dumas[7]) machen die Gegenstände, die einer magnetisch gemachten Nickelplatte gegenüber hängen, nach dem Putzen magnetisch. Dann bedecken sie sich sehr rasch mit einer Nickelschicht, die dauerhafter und regelmäßiger als gewöhnlich sein soll und nicht abschuppt.

---

[1]) E. P. 500 vom 4. 2. 1882. — [2]) Über Vorbereitung von Holz zum Vernickeln siehe L'El. (1896) 12, 208; Eng. Min. J. 18. 4. 1896; Dingl. (1896) 298, 72. — [3]) Rev. intern. de l'él. (1890) 11, 447. — [4]) Elektroch. 1898, 74. — [5]) Wiecks Gewerbeztg. 1882, Nr. 45 — [6]) E. P. 2302 vom 2. 7. 1873. — [7]) D. P. 23136 vom 12. 9. 1882.

Digitized by Google

Patentanspruch: Bei der directen Vernickelung auf galvanischem Wege die Magnetisierung der zu vernickelnden Gegenstände.

Vor dem Vernickeln reiben H. J. Brook, E. G. Draper und J. Unwin[1]) die Gegenstände mit einem trockenen Pulver von Colcothar und Ätzkalk ab, dem Eisenvitriol zugesetzt sein kann.

C. T. J. Oppermann[2]) überzieht Eisen- und Stahlplatten mit einem weichen Metalle, wie Zinn, und walzt.

Dem Vernickeln von Stahlröhren lassen F. Madeley und A. Oldhorm[3]) ein Verkupfern vorangehen, während F. Blanda und A. Dumas[4]) Eisen vernickeln, ohne es vorher zu verkupfern.

Auf Zink kann man nach H. Meidinger[5]) einen guten Nickelniederschlag direct nur durch einen sehr starken Strom erhalten. Schwächere sind anwendbar, wenn man das Zink vorher verkupfert oder amalgamiert. Letzteres ist vorzuziehen. Die Amalgamschicht muss sehr dünn sein, da sonst das Zinkblech zu brüchig wird.

Sollen die Metallniederschläge von der metallenen Kathodenfläche getrennt werden, so bereiten diese C. A. Netto, J. Pfleger und L. Hausmann[6]) auf verschiedene Weise vor. Nickel-, Kobalt-, Eisen- oder andere Metall- oder Legierungsoberflächen werden oxydiert durch die Einwirkung von Chrom- oder Mangansalzen, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumferricyanid, Calciumchlorid etc. oder durch Niederschlag eines Metalloxyds. Andere Metallverbindungen, wie Cyanide, Metalloidverbindungen oder, bei einer Kupferoberfläche, Kupfer-

---

[1]) E. P. 1492 vom 29. 4. 1874. — [2]) E. P. 7791 vom 17. 4. 1893. — [3]) E. P. 3233 vom 8. 3. 1885; vergl. a. Bd. 2 bei Kupfer. — [4]) E. P. 4272 vom 8. 9. 1882. — [5]) Bad. Gewerbeztg. 1883, 119. — [6]) E. P. 17918 vom 7. 10. 1892.

Digitized by Google

chlorür können demselben Zwecke dienen, vorausgesetzt, dass sie im Elektrolyten unlöslich sind.

Dünne Nickelblätter erzeugt C. Endruweit[1]) elektrolytisch auf polierten Nickelelektroden, deren Oberfläche mit Alkalipolysulfiden oder -hydrosulfiden behandelt worden ist.

Nickelclichés stellt Steinach[2]) so her, dass er von einem schwachen galvanischen Kupferpositiv erst ein schwaches Negativ bereitet, dieses dünn mit Silber überzieht, das auch in Schwefel- oder noch besser Jodsilber umgewandelt werden kann, und in ein schnell arbeitendes Nickelbad hängt. Ist der Niederschlag papierdünn geworden, so wird er in einem Kupferbade verstärkt.

Landauer[3]) reinigt eine Neusilberplatte mit 1%iger Kaliumcyanidlösung und gepulvertem Kalk, oxydiert mit einer Lösung von 100 *g* Schwefelleber in 30 *g* Pottasche und 5 *l* Wasser, wäscht, schlägt 3 Min. lang mit 2—3 *V.* Nickel nieder, verkupfert im sauren Bade 45 Min. lang, wäscht, trocknet und wiederholt das Vernickeln und Verkupfern. Dann bestreicht man die Oberfläche mit Leim oder einem Gemische von Leim und Stärkekleister, drückt sie stark auf Papier, Leinwand, Seide u. dergl., wo das Metallblatt sitzen bleibt.

Die galvanoplastischen Reproductionen werden gewöhnlich nach Abdrucken in Wachs, Guttapercha oder einer anderen plastischen Masse hergestellt, deren Oberfläche durch einen Belag aus Graphitpulver leitend gemacht wird. Nickel haftet aber auf Graphit schlecht. Um diesen Übelstand zu beseitigen, will L. Boudreaux[4])

[1]) E. P. 2724 vom 7. 2. 1893; vergl. a. Bd. 2 bei Kupfer. — [2]) Bayr. Ind. u. Gewerbbl.; Ind.-Bl. 1887, 2, 4; Dingl. 267, 333. — [3]) F. P. 272, 138. — [4]) D. P. 84235 vom 13. 3. 1895.

Digitized by Google

die Fläche der Platten metallisieren. In der Praxis wird zweckmäßig eine Bronzepulverschicht auf die Wachsfläche vor der Herstellung des Abdruckes oder Abgusses aufgetragen. Damit das Bronzepulver möglichst fest haftet, reibt man die Wachsfläche mit Bürsten, die mit diesem Pulver eingestäubt sind. Durch dieses Reiben wird ein wenig Wärme erzeugt, die Veranlassung ist, dass auf dem Wachs das Bronzepulver fest haften bleibt. Eine bessere Wirkung wird noch erzielt, indem man die Wachsfläche mit dem Bronzepulver einstreut oder einstäubt, unmittelbar nachdem der Guss der Wachstafel erfolgt ist, d. h. ehe das Wachs fest geworden ist. Nach Erstarren des Wachses durch Abkühlen kann das überschüssige Bronzepulver auf irgend eine geeignete Weise entfernt werden. Die so metallisierten Wachs- und anderen Platten werden auf die abzuformenden Gegenstände gedrückt, um sie abzuformen. Um die Metallpulver auf Flächen von plastischen Stoffen fest anzubringen, die weich werden ohne zu schmelzen, wie z. B. Guttapercha, müssen diese vorher erwärmt werden. Man erreicht diese Erwärmung durch wiederholtes Reiben oder Bürsten mittels rauher Bürsten. Man kann die Metallpulver auf den Flächen der plastischen Stoffe auch dadurch zum Haften bringen, dass man letztere mit einem geeigneten Lösungsmittel behandelt, alsdann das Pulver aufstäubt und den Überschuss des Pulvers nach der Verdunstung oder sonstigen Beseitigung des Lösungsmittels entfernt.

Patentanspruch: Herstellung der Formen für Galvanoplastik aus Platten formbaren Materials, Wachs, Guttapercha o. dgl. in der Weise, dass die Oberfläche derselben, bevor sie durch Pressung den Formabdruck aufnimmt, mit einem Bronzepulverüberzug versehen wird, welcher vortheilhaft dadurch haltefähig und in sich zusammenhängend gemacht wird, dass man die Materialoberfläche vor dem Auftragen des Bronzepulvers mit

Digitized by Google

einem Lösungsmittel behandelt oder durch Schmelzen klebrig macht, was dadurch geschehen kann, dass man mittels einer Bürste die Fläche stark reibt und infolgedessen erwärmt.

b) Verschiedene Processe.

Das Vernickeln von Badewannen beschreibt J. Dodd,[1]) die galvanische Herstellung von Platten für Landkartendruck H. R. Sankey.[2])

Zum Vernickeln von Draht[3]) lässt ihn L. R. Petit[4]) von Haspeln aus durch 4 Abtheilungen eines Troges gehen, von denen die erste eine Reinigungslauge, die zweite und vierte reines Wasser und die dritte Nickelsulfatlösung und kleine platinierte Walzen enthält. Zu den Scheidewänden wird Kautschuk, zwischen der dritten und vierten Abtheilung Leinwand verwendet. Nach dem Verlassen des Troges geht der Draht durch eine rothglühende Eisenröhre und dann zwischen zwei angedrückten Korkplatten hindurch, ehe er aufgewickelt wird.

Schrauben-Propellers vernickelt F. M. Lyte.[5])

Nach J. Lang, in Firma Louis Lang & Sohn[6]) werden die Metallgewebe, namentlich die feinen, zur Papierfabrikation angewendeten Metalltücher zu einem endlosen Bande zusammengenäht. Dieses wird durch zwei Walzen straff ausgespannt, sodass es zwei parallele Ebenen bildet. Die Walzen sind mit einer die Elektricität nicht leitenden Masse überzogen und an einem Rahmen so gelagert, dass sie sich drehen können und zur Anspannung der Gewebebänder von verschiedenen Längen gegeneinander verschoben werden können. Auch ist

[1]) E. P. 828 vom 1. 3. 1877. — [2]) Engng. (1885) 39, 192. — [3]) Vergl. a. Bd. 2, S. 236 ff. — [4]) E. P. 288 vom 22. 1. 1878. — [5]) E. P. 3425 vom 29. 8. 1878. — [6]) D. P. 15768 vom 17. 5. 1881.

Digitized by Google

die Lagerung der Walzen gegen den Rahmen isoliert, so dass dieser durch die Lagerungsstücke Elektricität nicht ableiten kann. Isoliert gegen den Rahmen wird auch an diesem die eine Elektrode, bestehend aus einer Platte oder aus einem Gewebe, das parallel zum ausgespannten Metallband am Rahmen befestigt ist. Durch Niederlassen des Rahmens senkt man sowohl das Metallgewebe als auch Walzen und Elektrode in eine elektrolytische Flüssigkeit, lässt dann die Walzen langsam rotieren und stellt den elektrischen Strom an. Die zweite Elektrode besteht aus einer Metallwalze, die gegen die ganze Metallgewebebreite anliegt und hierdurch wirksam die Vertheilung der Elektricität besorgt. Diese Walze ist in ähnlicher Weise gegen den Rahmen gelagert, wie die vorher erwähnten Walzen. Sie rotiert bei der Fortbewegung des Siebes.

Patentansprüche: 1. Die Vereinigung der Enden eines oder mehrerer Metallgewebe zu einem endlosen Bande, zum Zwecke der Vernickelung, bezw. Verkupferung, Versilberung etc. 2. Die langsame Fortbewegung des Metallgewebes während des Vernicklungsprocesses zur Vermeidung von Auflagerstellen, die sich nicht vernickeln. 3. Zuleitung der Elektricität auf die ganze Gewebebreite durch eine rotierende Walze.

Sind die Metallgewebe sehr lang, so wird[1]) zur Vermeidung großer Bassins das Gewebe auf eine Walze gewickelt, nachdem ein Ende auf ihr der ganzen Breite nach befestigt worden ist. Das restierende Gewebeende wird nach einer zweiten Walze ausgespannt und dort ebenfalls wie vorhin befestigt. Lässt man nun beide Walzen in gleicher Richtung erst rechtsdrehend, dann linksdrehend rotieren, so dass das Gewebe sich ab- und aufwickelt und wiederholt man diese Manipulation öfter, so kann die Vernickelung, wie vorher be-

[1]) D. P. 19542 vom 10. 3. 1882; Zus. z. D. P. 15768 vom 17. 5. 1831.

Digitized by Google

schrieben, vorgenommen werden. Die dritte Walze kann durch einen breiten, elastischen Metallbesen ersetzt werden. Verlängert man das Gewebe an den Enden durch ebenso breite nichtleitende Bänder, so erreicht man dadurch, dass das Gewebe abwechselnd vollständig bald auf die eine, bald auf die andere Walze aufgewickelt und schützend vom nichtleitenden Bande bedeckt wird. Eine Gewebewalze oder beide Gewebewalzen können ausserhalb der elektrolytischen Flüssigkeit liegen.

Patentansprüche: 1. Vernickelung des Gewebes dadurch, dass es wiederholt durch das Metallbad langsam bewegt wird und unterdessen der Einwirkung des bekannten Vernickelungsprocesses ausgesetzt wird. 2. Verlängerung des Gewebes durch nichtleitendes breites Band zum Zwecke vollständiger und gleichmäßiger Vernickelung der Enden und zur Isolierung des Gewebes gegen die Walzen und, wenn aufgerollt, gegen die Flüssigkeit.

E. Schröder[1]) beschreibt ein Verfahren, das genügend wiedergibt der:

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von nickelplattiertem Zink-, Eisen- und Weißblech, darin bestehend, gereinigte, $^1/_{10}$ *mm* starke (ohne vorherige Kupferplattierung) direct galvanisch vernickelte Metallbleche vorgenannter Art, ohne vorheriges Ausglühen und ohne Anwendung irgend eines Schweißmittels, durch einen Walzprocess glatt, eben und blank zu walzen, auf gewünschte Stärken, bedeutend größere Haltbarkeit, schöneres Aussehen und solidere Plattierung zu bringen, als es sonst bei nur allein galvanisch vernickelten Blechen möglich wäre.

J. A. Silvestre[2]) beschreibt die Vernickelung von Clichés aus Zink.

Schlechte Nickelniederschläge entfernt Dronier[3]) durch die in Bunsenelementen gebräuchliche Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Kupferne Walzen, die vernickelt werden sollen, kratzt oder schrubbt J. Parkinson[4]) ständig oder inter-

[1]) D. P. 19720 vom 16. 11. 1881; E. P. 5057 vom 18. 11. 1881. — [2]) Ö. P. vom 6. 12. 1882. — [3]) J. appl. él. 1888, 11. — [4]) E. P. 702 vom 14. 1. 1889.

Digitized by Google

mittierend vor dem Einbringen in das Bad oder während des Elektroplattierens. Im ersteren Falle wird die Walze, ehe sie in das elektrolytische Bad gebracht wird, mit einer Gummihülle o. ä. versehen. In letzterem Falle gebraucht man Drahtbürsten verschiedener Form und Anordnung. Die Bürste kann z. B. auf der rotierenden Walze von einem Ende zum anderen reiben.

Zur Herstellung von Druckflächen, Metallblättern o. ä. überzieht A. K. Reinfeld[1]) die Unterlage erst mit einem festen Überzuge von Nickel, behandelt diesen mit oxydierenden Mitteln oder seifenähnlichen Substanzen, scheidet darauf das gewünschte Metall ab, gibt eine Hinterlage von Kupfer, leimt oder kittet Papier auf und zieht die Metallhaut von der Nickeloberfläche ab.

Die Kanten von emaillierten Kochgeschirren überzieht Östreicher[2]) mit Metallen, wie Nickel, Silber und Zinn.

Manometerrohre erzeugt man[3]) durch Niederschlagen von Nickel auf einem leicht schmelzbaren Kern, der dann durch Eintauchen in heißes Öl entfernt wird. So hat Bristol[4]) Rohre von 0,05 *mm* Wandstärke hergestellt.

Die Vernickelung wird[5]) für Champagnerkorke, Bierflaschenverschlüsse und überhaupt zum hermetischen Abschließen empfohlen.

Damit der Zinküberzug von Eisendraht nicht abspringe, wird[6]) empfohlen, ihn erst zu vernickeln.

Vernickelt man Gegenstände, die in einem Zinksiebe enthalten sind, durch Eintauchen in ein kochendes Bad aus 20 Th. Nickelammoniumsulfat, 40 Th. Ammo-

[1]) E. P. 3222 vom 22. 2. 1889. — [2]) E. P. 2965 (1892). — [3]) Lum. él. (1892) 46, 378; vergl. Ind. él. 10. 10. 1896. — [4]) L'El. 1889, 838. — [5]) J. appl. él. 1894, 228. — [6]) El. Anz. 1894, 1711.

Digitized by Google

niumchlorid und 60 Th. Wasser, das nach Zusatz von wenig überschüssigem Ammoniak und Filtrieren mit Citronensäure schwach sauer gemacht ist, so wird der Überzug grau bis schwarz und zeigt keinen Metallglanz. Eine glänzende und viel fester haftende Vernickelung erzielen Basse & Selve[1]) in $1^1/_2-2$ Min. durch Ersatz des Zink- durch einen Aluminiumcontact. So lassen sich die verschiedenartigsten Metalle, wie Kupfer, Bronze, Eisen etc. behandeln, auch bei Verwendung anderer geeigneter Bäder. Günstige Resultate erhält man auf diese Weise auch bei Contactversilberungen und -verkupferungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung glänzender Metallüberzüge durch Contactverfahren, gekennzeichnet durch Anwendung von Aluminiumcontacten.

Eisen- und Stahlgegenstände will J. Cochran[2]) vor dem Emaillieren elektrolytisch mit einer dünnen Kobalt- oder Nickelschicht überziehen. Diese soll ein festeres Haften der Emaille und infolge theilweiser Oxydation durch die sauren Bestandtheile der Emaille eine Fleckung dieser bewirken.

E. Hammesfahr[3]) will die Oxydation und das Verziehen der Stahlwaren beim Härten möglichst dadurch vermeiden, dass die Stahlwaren vor dem Härten galvanisch mit Nickel, Kupfer oder anderen geeigneten Metallen, bezw. Metallegierungen überzogen werden. Da den Werkstücken durch einen solchen Metallüberzug die Zähigkeit ungehärteter Ware auch nach dem Härten noch erhalten bleibt, so ist dieses Verfahren bei sehr vielen Stahlgegenständen, die dem Härten unterworfen werden, mit Vortheil anwendbar.

[1]) D. P. 84293 vom 3. 5. 1895. — [2]) D. P. 92024. — [3]) D. P. 105027 vom 29. 12. 1896.

Digitized by Google

Patentanspruch: Ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Stahlwaren aller Art vor dem Härten galvanisch mit geeignetem Metall zur Vermeidung der Oxydation und des Verziehens überzogen werden.

Den Elektrolyten füllt J. Holloway[1]) in ein Gefäß mit Schlitz, der mit Filz bedeckt ist und central die Anode aufnimmt. Das Gefäß wird an einem hohlen Handgriffe, durch den die Zuleitung zur Anode und eine Nachfüllröhre gehen, über die zur Kathode gemachte Oberfläche geführt, die galvanostegisch überzogen werden soll.

Zum Überziehen von Oberflächen lässt E. T. Thomas[2]) den Elektrolyten gegen ein Stück von vorher bestimmter Gestalt und Größe strömen und den Strom von einer Anode zu diesem Stück übergehen. Dann wird ein weiteres unbedecktes Stück der Oberfläche und ein Theil des Randes des bedeckten Stücks ebenso behandelt u. s. f.

3. Apparate.

a) Verschiedene Apparate.

Bei Vernickelung von Gegenständen mit größeren Unebenheiten, Vertiefungen etc. sollte man[3]) einen schwachen Strom anwenden und die Anoden mehr als sonst entfernen. Gegossene Anoden leiten den Strom besser als gewalzte. Bei unterbrochenem Strome lässt man die Anoden ruhig hängen, damit nicht Theile davon losbröckeln. Ein sauer gewordenes Bad wird mit zerriebenem breiigen Nickelcarbonat versetzt. Eisen wird vorher gereinigt und abgeschliffen.

J. Adams jun. und die Plating Comp. Ltd.[4]) verwenden völlig neutrale Lösungen des reinsten

[1]) E. P. 17837 (1897). — [2]) A. P. 610954; übertragen auf H. Binney. — [3]) Berggeist 1885, Nr. 78; Berg-hüttenm. Z. (1885) 44, 489. — [4]) E. P. 3125 vom 28. 10. 1869.

Digitized by Google

Nickels zur Herstellung des Bades, das Nickelammoniumsulfat oder -chlorid enthält. Wird unreines Nickel als Anode (die namentlich in den Sulfatlösungen etwas größer als die Kathode sein sollte) gebraucht, so muss es mit einer bestimmten Menge Eisen zusammengeschmolzen werden, damit die anderen Verunreinigungen nicht den Niederschlag verderben. Zink wird vorher verkupfert. Damit die Anode leichter gegossen werden kann, wird[1]) dem Nickel Kieselsäure oder Kohle beigefügt. Letztere soll auch die Bildung eines Peroxyds verhindern. Beide Vortheile werden auch erreicht durch Legierung mit einem Metall, das in der Badflüssigkeit elektronegativ zum Nickel ist. Da das niedergeschlagene Nickel krystallinisch ist, empfiehlt[2]) es sich in einigen Fällen durch Polieren auf die Oberfläche ein weicheres Metall, wie Silber oder Gold, aufzubringen, das die Poren schließt. J. W. Perkins[3]) nimmt eine Nickelzinnlegierung als Anode.

Bei der Fällung des Nickels aus neutralen Lösungen gebraucht H. L. Haas[4]) eine gewellte Anode mit großer Oberfläche und einen Strom von niedriger elektromotorischer Kraft.

Als Kathoden in galvanoplastischen Bädern benutzt F. Greenfield[5]) Metallstäbe, die zweckmäßig mit isolierenden Theilen belegt sind, oder Holzstäbe, die Metallstreifen tragen.

Zur Herstellung von Zink- und Nickelblechen verwendet M. G. Farmer[6]) rotierende cylinderförmige Kathoden.

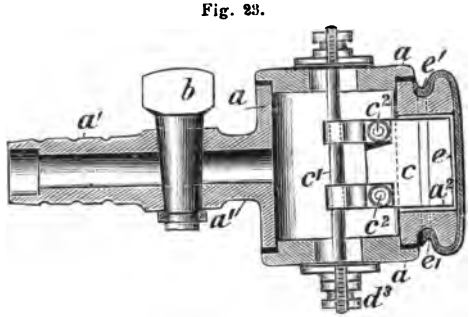
---

[1]) E. P. 303 vom 2. 2. 1870. — [2]) E. P. 1068 vom 12. 4. 1870. — [3]) E. P. 3587 vom 19. 10. 1874. — [4]) E. P. 7358 vom 7. 4. 1896; F. P. 255373 für Zücker, Levett und Loeb. — [5]) E. P. 21976 (1897). — [6]) E. P. 11680 vom 25. 7. 1890; vergl. Bd. 2 bei Kupfer und A. P. 381004.

Digitized by Google

Bewegliche Elektroden verwendet auch J. Holloway.[1]) Über das Werkstück, das die Kathode bildet, wird das Hohlgefäß *a* (Fig. 23) gestülpt, das eine Röhre mit Hahn hat zur Befestigung des biegsamen Rohres, das den Elektrolyten zuführt. Die Anode *c* wird in einer Nuth a^2 durch einen Stab c^1 und Bolzen c^2 festgehalten. Die Schraube d^3 dient zur Stromzuleitung. Die Nuth a^2 wird von einem Filz bedeckt, der durch ein Band e^1 gehalten wird, und so angebracht ist, dass zwischen ihm und der Anode Raum bleibt.

Fig. 23.



Apparaten, bei denen die zur Aufnahme der zu plattierenden Gegenstände dienende Kathode gleichzeitig in drehende und rüttelnde Bewegung versetzt wird, geben J. E. und H. E. Hartley[2]) die in den Fig. 24 und 25 dargestellte Gestalt. Die Trägerkathode 13^a ist um eine verticale Achse 39 drehbar. Damit außer der Drehbewegung auch noch eine rüttelnde Bewegung möglich ist, muss die Aufhängung der Kathode derartig eingerichtet sein, dass diese sich nach allen Seiten frei bewegen kann. Dies wird auf verschiedene Weise erreicht. Z. B. kann die Achse, um die sich die Kathode dreht, aus biegsamem Material hergestellt sein. In der

[1]) E. P. 17837 vom 29. 7. 1897. — [2]) D. P. 100619 vom 7. 1. 1898; vergl. a. E. P. 27707 vom 25. 11. 1897 und A. P. 615699 vom 28. 12. 1897.

Digitized by Google

Zeichnung ist die Anordnung derartig getroffen, dass die Kathode durch einen Haken an der Welle 39 aufgehängt ist. Die Drehbewegung ist ebenfalls auf verschiedene Art erreichbar. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel wird dazu ein Uhrwerk 18 benutzt.

Fig. 24.

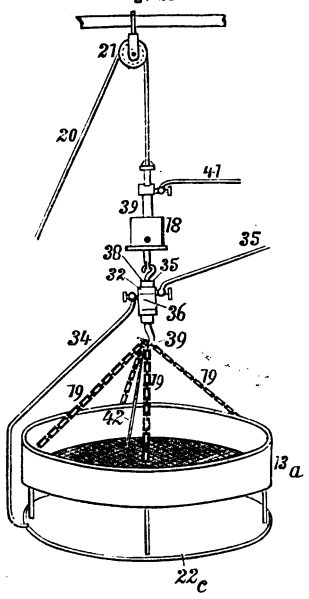
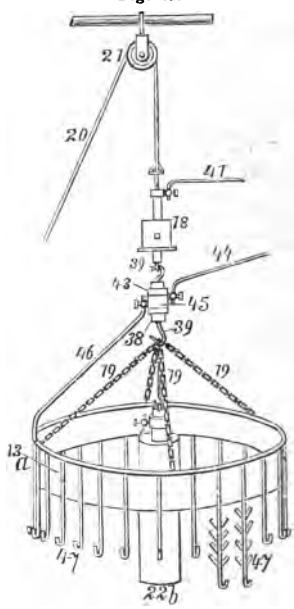


Fig. 25.



Ebenso gut kann natürlich auf der Achse eine Riem- oder Seilscheibe angebracht werden, so dass die Kathode mit Hilfe eines Riemens oder Seiles in Umdrehung versetzt wird. Mit Hilfe der Ketten oder Seile 19 ist die Kathode an dem Haken 39 aufgehängt und kann durch eine Rolle 21 und ein darüber geführtes Seil 20 leicht auf und ab bewegt werden. Die Anode kann auf verschiedene Weise aufgehängt werden. Fig. 24 zeigt

Digitized by Google

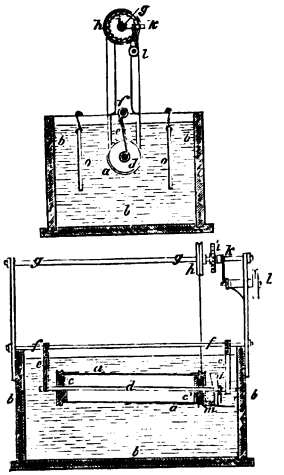
eine Anode 22^c in horizontaler Anordnung. Sie steht parallel zur Trägerfläche der Kathode. In Fig. 25 ist die Anode 22^b senkrecht aufgehängt und befindet sich central in der Richtung der Achse der ringförmigen Kathode. Der Strom wird durch den Draht 35 der Anode zugeführt. Dieser Draht steht in Verbindung mit dem festen Metallring 32. Dieser liegt mit seiner unteren Fläche gegen den rotierenden Metallring 36 an. Von diesem aus geht der Strom durch den Draht 37 zu der Anode. Die beiden Ringe 32 und 36 sitzen auf einer Hülse 38, die aus nichtleitendem Material besteht und auf den geraden Theil des oben erwähnten Hakens 39 aufgeschoben ist. Dieser Haken selbst dient zur Zuleitung des Stromes zur Kathode. Durch die Achse 39 steht der Haken mit dem Zuleitungsdraht 41 in Verbindung. Die Ableitung erfolgt durch den Draht 42. Wenn eine verticale Kathode mit einer centralen Anode (Fig. 25) zur Verwendung kommt, so wird ein ähnlicher feststehender Metallring 43 verwendet, und der Strom geht von dem Draht 44 durch die Ringe 43 und 45 über den Draht 46 zur Kathode. Die Zuleitung des Stromes zur Anode geschieht durch den Haken 39 unter Vermittelung des Zuleitungsdrahtes 41. In Fig. 25 ist noch eine besondere Anordnung der Kathode veranschaulicht, bei der die einzelnen Gegenstände an einem gemeinsamen Träger 13^a durch Haken oder ähnliche Organe 47 befestigt sind. Diese Haken müssen natürlich leitend miteinander verbunden sein. In jedem Falle ist zu beachten, dass die Anoden so angebracht sind, dass sie sich parallel zu der Hauptrichtung der zu plattierenden Gegenstände befinden.

Patentansprüche: 1. Elektroplattierapparat, bei welchem die zur Aufnahme der zu plattierenden Gegenstände dienende Kathode gleichzeitig

Digitized by Google

in drehende und rüttelnde Bewegung gesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die beliebig bewegte Kathode biegsam aufgehängt ist, sodass sie sich nach allen Seiten frei bewegen kann. 2. Bei dem in Anspruch 1. geschützten Apparat die Anordnung, dass die Anode parallel zur unteren Fläche der Kathode aufgehängt ist. 3. Bei einem Apparat nach Anspruch 1. die Anordnung einer vertical in Richtung der ringförmigen Kathode hängenden cylindrischen Anode. 4. Bei dem in Anspruch 1. geschützten Apparat die Isolierung der beiden Stromzuführungen, gekennzeichnet durch einen festen und einen rotierenden Ring, welche über eine Hülse aus nichtleitendem Material geschoben werden und den Strom zur einen Elektrode leiten, während die Zuleitung zur anderen durch die vermittelst der erwähnten Hülse von dem Ring isolierte Drehachse erfolgt. 5. Bei einem Apparat nach Anspruch 1. die hängende Befestigung der zu plattierenden Objecte an der Kathode, wobei die Anode parallel zur Hauptrichtung dieser Gegenstände hängt.

Fig. 26.



Um Walzen, die beim Drucken und Mustern von Kattun und anderen Geweben, sowie von Papier und anderen Materialien gebraucht werden, dauerhafter und auch wirksamer zu machen, werden nach D. Appleton[1]) die Oberflächen mit Nickel plattiert oder bekleidet. Da der Nickelüberzug viel härter und schwerer zu stechen ist, wird die Walze (Fig. 26) gewöhnlich erst mit Nickel bekleidet, nachdem das Stechen bereits geschehen ist, sodass alle Linien der Gravierung einen Überzug er-

[1]) D. P. 24599 vom 9. 2. 1883; E. P. 88 vom 6. 1. 1883; vergl. a. E. P. 5719 vom 1. 12. 1882 für D. Appleton und G. W. Horsfield.

Digitized by Google

halten. Um einen gleichmäßigen Überzug zu bekommen, ist es vortheilhaft, die Walze während des Plattierungsprocesses fortwährend oder aussetzend rotieren oder hin und her schwingen zu lassen, was durch den neuen Apparat erreicht wird. Das intermittierende Rotieren der Walze kann ohne die hin und her gehende Bewegung in Anwendung kommen, und letztere kann auf andere Weise erreicht werden als durch Anwendung des Anlaufs.

Patentanspruch: Zur Herstellung eines galvanischen Überzuges auf Druck- oder Musterwalzen zum Bedrucken oder Dessinieren von Stoffen der in beiliegender Zeichnung dargestellte und vorstehend beschriebene Apparat, bei welchem behufs Erzielung eines überall vollkommen gleichmäßigen Niederschlages die eingelegte Walze in eine intermittierende Rotation, herbeigeführt durch den Antriebmechanismus, und gleichzeitig in eine hin und her gehende Bewegung versetzt wird, die erzielt ist durch Anwendung eines mit Erhöhungen versehenen Anlaufes, auf welchem eine am Kopfe der Walze angebrachte Rolle läuft, welche durch die geneigte Lage der Walze in den scharnierartigen Gliedern stets gegen den Anlauf angedrückt wird.

Von den im Bade bewegten oder gedrehten Walzen können[1]) die Gasblasen auch durch eine Bürste oder ein ähnliches Werkzeug abgestrichen werden. Platten, Stempel und Gießformen befestigt man[2]) an radialen Armen einer sich drehenden horizontalen Achse, die in den Elektrolyt taucht. Durch Anbringung von Krummzapfen kann man die Artikel gleichzeitig auf und nieder bewegen, oder sie können beim Rotieren geschüttelt werden.

Zum Überziehen von Metallblechen mit anderen Metallen befestigt sie Fletcher[3]) auf einem rotierenden

---

[1]) E. P. 5011 vom 22. 10. 1883. — [2]) E. P. 543 vom 1. 2. 1883. — [3]) A. P. 527110 vom 9. 10. 1894.

Digitized by Google

Cylinder von etwas größerem Durchmesser als die Länge oder Breite der Bleche beträgt. Bürsten vermitteln die Verbindung mit der negativen Stromleitung.

Einen kastenartigen Rahmen zur Aufnahme von Gegenständen, die elektroplattiert werden sollen, beschreibt R. J. Marks.[1])

b) Trommeln.

Bei dem Apparat von E. Schröder[2]) ist auf dem das Bad aufnehmenden Gefäß eine durch Riemscheibe zu bewegende Welle gelagert, die die Kathode in Gestalt eines siebartig durchlöcherten, runden oder eckigen Metallcylinders trägt. Durch einen Schleifcontact ist dieser Cylinder mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle verbunden. Die galvanisch zu plattierenden Metallbleche werden über (d. h. am Umfange) diesen Cylinder gelegt und mit ihm in leitende Verbindung gebracht, während die zu plattierenden kleineren Gegenstände hinein gethan werden. In den Behälter ist ferner die aus Platten bestehende Anode eingehängt, die mit dem positiven Zuleitungsdraht verbunden ist.

Dieser Apparat lässt sich auch mit Vortheil zum galvanischen Dekapieren von Metallgegenständen verwenden. Man hat hierzu nur nöthig, den Strom in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat zu leiten und die entsprechende Dekapierungsflüssigkeit statt des Bades in das Gefäß zu bringen.

Patentanspruch: Die in das Bad tauchende, rotierende und mit durchlöcherten Wandungen versehene Trommel, die durch Schleifcontact mit der Elektricitätsquelle in leitender Verbindung steht, zum Zwecke, die Erzielung einer gleichmäßigen Einwirkung des elektrischen Stromes auf die zu elektroplattierenden oder dekapierenden Metallgegenstände.

---

[1]) E. P. 2470 (1897). — [2]) D. P. 23147 vom 26. 11. 1882.

Digitized by Google

Das Galvanisiergefäß für kleine Gegenstände, das F. E. Elmore[1]) beschreibt, dreht sich in einem Reifen auf Frictionsrollen. Die Werkstücke sind mit Kupferstreifen in Contact, die mit einer Reihe von Segmenten eines Commentatorringes verbunden sind, gegen die Bürsten schleifen. Das Gefäß hat eine größere Öffnung und eine kleinere. Sie sind mit Bleiblech ausgeschlagen, dessen innere Kanten umgebogen sind, damit beim Drehen der Trommel keine Flüssigkeit ausfließt. Die Anoden, Segmente eines Cylinders, sind an einem Stab aufgehängt und können in Flanell eingehüllt werden, um das Herabfallen von Unreinigkeiten auf die Galvanisierungsobjecte zu verhindern. An den Enden des Gefäßes kann ein Brett eingelegt werden, das die Gegenstände beim Rotieren der Trommel aus dem Elektrolyt hebt und ihre Entfernung erlaubt. Um jede Ansammlung von Gas zu verhüten, wird der Elektrolyt von einem Bottich aus oder durch eine Pumpe als Sprühregen eingeführt. Zum Glätten des elektrolytischen Überzuges werden Stücke Glas oder anderen harten Materiales in das Gefäß eingeführt. Derselbe Apparat kann zur Entfernung des Hammerschlages etc. von Metallstücken dienen, die man zu diesem Zwecke zur Anode macht.

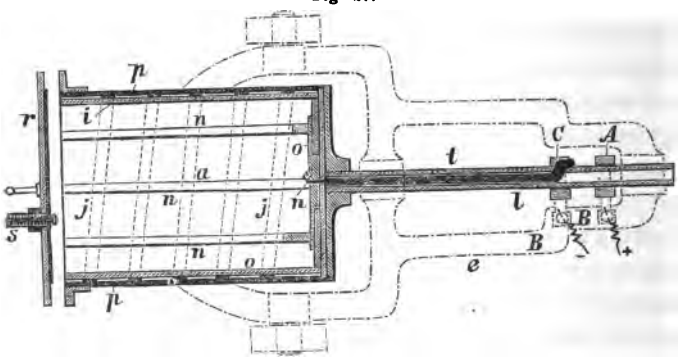
Der Apparat von L. A. J. Joray[2]) zur Erzielung festhaftender glänzender galvanischer Metallniederschläge auf Metallgegenständen durch ihre mechanische Behandlung im Bade besteht aus einer durch einen Deckel (Fig. 27) dicht zu verschließenden Trommel *a*, die an einem Ende mit der in Lagern eines Rahmens *c* ruhenden Welle verbunden ist und sich gleichzeitig

[1]) E. P. 4054 vom 17. 3. 1887. — [2]) D. P. 61054 vom 21. 10. 1890; E. P. 16399 vom 15. 10. 1890; Ind. 11, 336.

Digitized by Google

am entgegengesetzten Ende auf Gleitrollen dieses Rahmens stützt. Der letztere ruht auf wagrechten Zapfen in den Lagern des Gestelles *e* dergestalt, dass die von ihm getragene Trommel *a* zum Einfüllen der Gegenstände aufgerichtet werden kann, wobei das auf der Welle sitzende Zahngetriebe sich einfach aus einem damit im Eingriff stehenden Stirnrade aushebt. Das letztere erhält seine Bewegung von der eine feste und lose Scheibe tragenden Welle *o* aus

Fig 27.



durch die mittels Schnecke *v* und Schneckenrades *f* angetriebene Welle *g* und das eine oder andere der verschiedenen Vorgelege kk^1, bezw. hh^1 oder ff^1. Die Räder *khf* sind auf der Welle *g* fest, während die anderen $k^1h^1f^1$ sich auf der Welle *l* lose drehen und durch die auf letztere aufgekeilten Klauenkupplungen k^2, bezw. h^2 oder f^2 mit dieser verbunden werden können, um der Trommel, je nach Anwendung des einen oder anderen Vorgeleges, eine schnellere oder langsamere Drehbewegung zu ertheilen. Um eine möglichst vielseitige Reibung der Gegenstände an einander zu erzielen,

Digitized by Google

erhält die Trommel neben dieser Drehung gleichzeitig eine axiale hin und her gehende Bewegung, was z. B. von dem auf der Achse *o* sitzenden Excenter *r* aus durch die Pleuelstangen r^1 und durch Vermittelung eines um die Achse t^1 schwingenden Arms *t* erzielt werden kann, der mit den auf seiner Achse t^1 angebrachten, nach oben zeigenden Vorsprüngen zwischen die auf der Welle *b* sitzenden beiden Scheiben *x* fasst und die letztere mit der Trommel infolgedessen in den Lagern $b^1 b^2$ gleichzeitig hin und her verschiebt, wobei die Trommel auf den Rollen $c^3 c^3$ geführt wird. Die Pleuelstange *r 1* kann mit dem Arm *1* an verschiedenen Punkten verbunden werden, um dadurch, entsprechend der wirksamen Hebellänge, der Trommel eine stärkere oder geringere axiale Verschiebung zu ertheilen. In das Innere der vorzugsweise aus Gusseisen hergestellten Trommel *a* ist die Kathode *n* und die cylindrische Anode *p* gebracht, die sich vorzugsweise gegen die Innenwand der Trommel *a* anlegt, mit ihr verbunden ist und von der Kathode *n* am Trommelbodenende a^1 durch eine Zwischenlage *i* isoliert ist. Die Kathode wird durch vier (oder mehr) Stäbe $n^1 n^2 n^3 n^4$ gebildet, die sich von dem Armkreuz *n* aus, in entsprechendem Abstande von der Anode *p*, in das Trommelinnere erstrecken. Zwischen der Anode *p* und der Kathode *n* $n^1 n^2 n^3 n^4$ wird überdies ein poröses, an einem Ende offenes cylindrisches Gefäß *i** eingesetzt und dessen Boden vorzugsweise zwischen der Isolierschicht *i* und dem Armkreuz *n* eingeklemmt. Der Durchmesser dieses perösen cylindrischen Gefäßes *i** ist derart gewählt, dass zwischen der cylindrischen Anode *p* und der Außenwand des Gefäßes *i** ein ringförmiger Zwischenraum bleibt. In diesen Zwischenraum ist eine Schnecke *j* gelegt, die bei der

Digitized by Google

Drehung der Trommel dem Elektrolyten zwischen der Gefäßwand i^* und der Anode p eine kräftige Bewegung ertheilt. Die leitende Verbindung der Kathode mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle erfolgt mittels eines in die hohle Welle b gelegten Drahtes n^*, der mit einem von der Welle b isolierten Schleifring b^0 leitend verbunden, indessen von der Welle b selbst und der Trommel a isoliert ist. Infolge dieser Isolierung kann die leitende Verbindung der Anode p mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle durch die Trommel a selbst und die Welle b mittels eines auf letzterer leitend angebrachten zweiten Schleifringes b^* erfolgen. Gegen diese beiden Schleifringe b^0 und b^* legen sich die auf dem Rahmen c ruhenden und mit der Elektricitätsquelle verbundenen Bürsten $b\,b^1$ an, um hierdurch während der Drehung der Trommel a den Strom auf die Anode p und die Kathoden $n\,n^1\,n^2\,n^3\,n^4$ zu übertragen. Um die während der Einwirkung des elektrischen Stromes auf den Elektrolyten sich bildenden Gase aus dem Trommelinneren entweichen zu lassen, ist auf dem Deckel a^2 ein Ventil s aufgesetzt, das sich bei einem Druck selbstthätig öffnet. Um diesen hauptsächlich für kleinere Gegenstände bestimmten Apparat in Betrieb zu setzen, hat man die Trommel aufzurichten, indem man den Rahmen c um die Zapfen $c^1\,c^2$ dreht, die zu behandelnden Gegenstände mit einem geeigneten, der Natur der Kathoden $n\,n^1\,n^2\,n^3\,n^4$ entsprechenden Elektrolyten in die Trommel, bezw. in das poröse Gefäß i^* einzufüllen, die Trommel dicht zu verschließen und wieder in wagrechte Stellung umzulegen, sodass das Zahnrad q wieder mit dem Triebrade des Vorgeleges in Eingriff kommt, und während der im vorstehenden bezeichneten doppelten mehr oder weniger schnellen Bewegung der

Digitized by Google

Trommel den Stromkreis der in Anwendung kommenden Elektricitätsquelle zu schließen. Der Niederschlag kann in jeder beliebigen Stärke erfolgen; er ist durchgehends dicht zusammenhängend, ohne krystallinisches Gefüge und weist in jedem Stadium die schönste Politur auf.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzielung festhaftender, glänzender, galvanischer Metallniederschläge auf Metallgegenständen, darin bestehend, dass man letztere nöthigenfalls in Gemeinschaft kleinerer leitender Körper in einen Behälter einfüllt, der die Anode einer galvanoplastischen Einrichtung bildet oder einschließt, sowie gleichzeitig die Kathoden aufnimmt und dann diesem Behälter während Einwirkung des elektrischen Stromes eine entsprechende Bewegung ertheilt, sodass der sich auf den betreffenden Gegenständen absetzende galvanoplastische Niederschlag durch die Reibung der Gegenstände an einander, bezw. an den beigegebenen kleineren Körpern verdichtet und poliert wird. 2. Zur Ausführung des unter 1. bezeichneten Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem die Anode eines galvanoplastischen Apparates bildenden oder umschließenden, den Elektrolyten und die zu behandelnden Gegenstände aufnehmenden Behälter *a*, der gleichzeitig die von der Anode isolierten Kathoden *(n n^1 n^2 n^3 n^4)* einschließt und während der Einwirkung des elektrischen Stromes eine vielseitige Bewegung erhält, um hierdurch eine innige Berührung der Gegenstände unter einander zu veranlassen. 3. Die Lagerung der Welle *(b)* des unter 2. bezeichneten Behälters auf einem um wagrechte Zapfen schwingenden Rahmen *(c)* und deren Antrieb mittelst ausrückbarer Vorgelege bei gleichzeitiger Verschiebung in axialer Richtung. 4. Bei dem unter 2. bezeichneten Apparat die Anordnung einer porösen, die leitende Verbindung zwischen den zu behandelnden Gegenständen und der sich gegen die Innenwand des Behälters anlegenden Anode ausschließenden Zelle zwischen der letzteren und den von dieser isolierten Kathoden, dergestalt, dass zwischen der Anode und Zelle ein ringförmiger Raum bleibt, in welchem der Elektrolyt mittels einer Schnecke bei der Drehung der Trommel eine kräftige, stets neue Theilchen desselben mit der Anode in Berührung bringende Bewegung erhält.

Die sich drehende Trommel, die die zu galvanisierenden Gegenstände aufnimmt, besteht bei Howard[1]) aus Drillich oder Canevas.

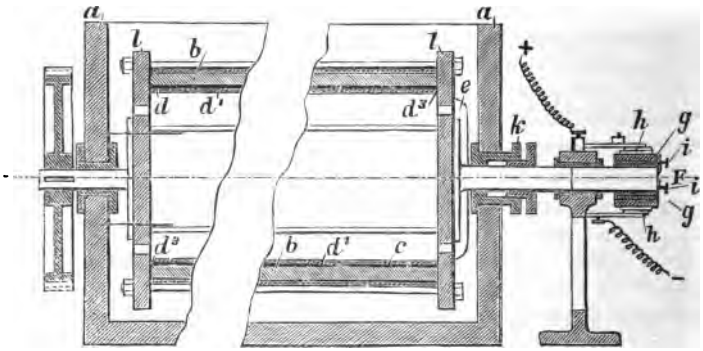
[1]) A. P. 484535 (1890).

Digitized by Google

Zingsem[1]) verbindet kleine Gegenstände mit einem spiraligen Draht, der in einer Trommel aus Leisten befestigt ist.

Den Metallüberzug polieren A. S., T. A., R. J., S. Smith und T. Deakin[2]) in dem Galvanisiergefäße sofort dadurch, dass die Gegenstände an einander und an Stromcontacten reiben. Diese befinden sich, durch Holzröhrchen in gleicher Entfernung gehalten, auf einem über die Welle der achteckigen Trommel geschobenen

Fig. 28.



Rohr, das mit den seitlichen Trommelböden fest verschraubt ist. Eine der acht Seiten der Trommel lässt sich zum Füllen und Entleeren abheben.

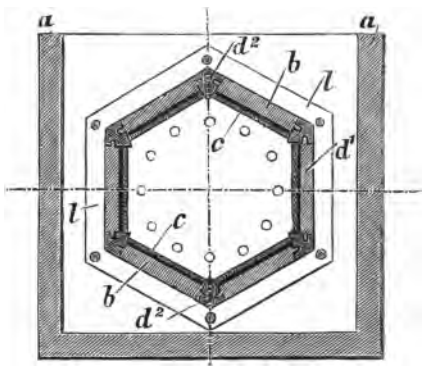
Die Trommel, die Elektra, Galvanoplastische Anstalt H. Feith und A. Flöck[3]) angeben (*b* in Fig. 28 und 29), besteht aus nicht leitendem Material, ist zweckmäßig polygonal gestaltet und im Inneren mit auswechselbaren Metallplatten *c* ausgekleidet, die von der Trommelwandung durch eine Isolierschicht d^1 und voneinander

[1]) A. P. 449890; El. World (1891) 17, 300. — [2]) E. P. 5274 vom 9. 3. 1896. — [3]) D. P. 90772 vom 8. 8. 1896; E. P. 11730 vom 29. 5. 1896.

Digitized by Google

durch isolierende Leisten d^2 getrennt und gegen die Stirnwände l durch eine Schicht d^3 isoliert sind. Die Trommel b ist in einem Behälter a gelagert, durch dessen Enden die Achsschenkel geführt und in Stopfbüchsen k abgedichtet sind. Der Behälter a enthält den Elektrolyten, der auch die Trommel ganz anfüllt und durch Öffnungen in den Stirnwänden der Trommel in letztere eintreten und darin circulieren kann. Die sich entwickelnden Gase entweichen durch dieselben Öffnungen. Der Strom wird auf die Platten c in der Weise vertheilt, dass die jeweilig sich auf der unteren Hälfte der langsam rotierenden Trommel befindenden Platten den Kathodenstrom, die jeweilig auf der oberen Hälfte der Trommel befindlichen Platten dagegen den Anodenstrom empfangen.

Fig. 29.



Diese Stromvertheilung wird auf bekannte Weise durch einen Commutator F herbeigeführt, dessen Segmente g mit der Trommelachse rotieren, während die feststehenden, mit der Stromquelle in Verbindung stehenden Schleif- oder Bürstencontacte h wechselnd mit anderen Segmenten g des Commutators in Berührung treten, derart, dass diese Segmente den Anodenstrom immer nur den Platten c der oberen Trommelhälfte, den Kathodenstrom aber immer nur den Platten c der unteren Trommelhälfte zuleiten. Die durch Isolierung getrennten Segmente g führen den Strom

Digitized by Google

durch Leitungen *e*, die durch Schrauben *i* mit ihnen verbunden sind, durch die hohle Achse zu den entsprechenden Platten *c*. Die Platten *c* können, um größere Anoden-, bezw. Kathodenflächen zu bieten, als Wellbleche gestaltet oder mit Rippen versehen sein. An Stelle der Schleif- oder Bürstencontacte können auch Quecksilber-Contactvorrichtungen Anwendung finden.

Patentanspruch: Trommel zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Gegenständen, die auf dem Boden der rotierenden Trommel lagern, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenfläche der ganz in der Badflüssigkeit sich bewegenden Trommel mit unter sich isolierten metallischen Platten, welche wellenförmig oder gerippt sein können, ausgekleidet ist und den jeweilig auf der unteren Trommelhälfte befindlichen Platten der Kathodenstrom, den jeweilig auf der oberen Trommelhälfte befindlichen Platten aber der Anodenstrom zugeführt wird.

Das rotierende Fass stellt H. R. Boissier[1]) aufrecht. Seine Achse lässt sich unter verschiedenen Winkeln neigen, um die rollende Wirkung der Werkstücke auf sich selbst beliebig ändern zu können. Mit dem Fasse rotieren die Kathode und eine unter ihr, etwas entfernt vom Boden angebrachte Anode, die einen kleineren Durchmesser als das Fass hat. Die andere Anode über der Kathode steht fest.

Zum Überziehen von Stahlfedern und ähnlichen kleineren Gegenständen gebraucht A. E. Cook,[2]) was nicht gerade neu ist, zwei concentrisch sich drehende Fässer. Das äußere enthält die Anoden, das innere durchlöcherte als Kathoden die zu behandelnden Artikel. Um die Bewegung der zu überziehenden Gegenstände periodenweise zu beschleunigen, gibt F. W. Zingsem[3]) der Trommel ovale Gestalt und versieht ihre Achse mit Zapfen, die auf Rollen laufen.

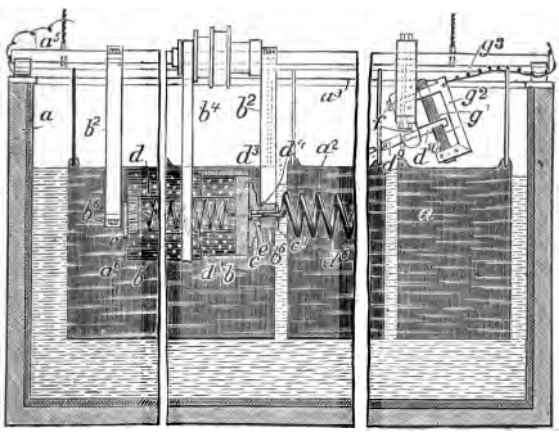
[1]) A. P. 611100. — [2]) E. P. 1627 (1897). — [3]) E. P. 3526 (1897).

Digitized by Google

J. Guise[1]) bringt in dem rotierenden Fasse, dessen Achse mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden ist, eine spiralförmig oder im Zickzack gewundene Drahtkathode an.

Die rotierenden Fässer belegen W. Evans und J. W. Smith[2]) innen mit Anodenplatten, die von durchlöcherten Brettern gehalten werden, und deren Endigungen durch diese Löcher gehen und auswärts nach

Fig. 80.



dem einen Fassende zu gebogen sind. Der centrale Kathodenstab, der mit einer Büchse am anderen Fassende verbunden ist, trägt metallene Scheiben und dazwischen die Entfernung haltende Blöcke. Statt dessen können auch zwei im Fasse befestigte Metallringe verwendet werden.

G. H. Nash[3]) ertheilt dem durchlöcherten Behälter, der die zu überziehenden Gegenstände aufnimmt, eine schaukelnde Bewegung.

[1]) E. P. 6962 (1897). — [2]) E. P. 10822 (1897). — [3]) E. P. 14708 (1897).

Digitized by Google

J. B. Brooks und J. Holt[1]) isolieren die Lager des rotierenden Fasses. Die Zelle *a* (Fig. 30) enthält die Anoden a_2, die an einem mit dem Leiter a_5 verbundenen Stabe a_3 hängen, ferner den Elektrolyten und das durchlöcherte rotierende Fass *b*, das die zu überziehenden Gegenstände aufnimmt. Dieses hängt in Achsenlagern b^6 von Hängern b^2 und wird durch ein Band b^4 angetrieben. Die Achsen *c* sind an den hölzernen Endwänden a^6 befestigt. Von dem schraubenförmigen kathodischen Leiter *d* ist ein Ende eingebettet in das Isolationsmaterial an einer Achse, während das andere Ende in einen Metallarm d^3 übergeht. In diesen tritt auch das blanke Ende des sonst isolierten Leiters d^4 ein, der durch den Isolator e^1 in der hohlen Achse c^1 geht. Der schraubenförmige Leiter d^6 führt schräg nach dem über der Flüssigkeit befindlichen Endstück d^9. Dieses bewegt sich in dem Hänger *f* und ist bei d^{10} mit Bürsten oder Platten g^1 in Contact, die den vom Leiter g^3 kommenden Strom vom Rahmen g^2 abnehmen. Die Theile der isolierten Achse können auch blattartige Enden, die rechtwinklig zu einander stehen, erhalten und dadurch verbunden werden, dass diese Enden in ringförmige Kreuzkanäle einer Kugel hineinragen. Die schraubenförmige Kathode braucht sich nicht mit dem Fasse zu drehen. Sie kann auch aus einer Reihe von Metallstangen bestehen, die rahmenartig längs der inneren Seiten des Fasses angebracht sind, und die in Kreuzrahmen endigen, die mit dem Rückleiter verbunden sind.

J. E. Bryant[2]) verschließt den rotierenden Kathodencylinder entweder hermetisch, oder er durchlöchert ihn und bringt ihn in gesonderte Gefäße, die den Elektro-

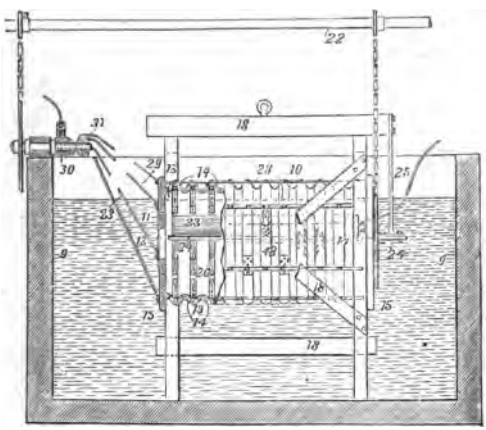
[1]) E. P. 15850 vom 3. 7. 1897. — [2]) E. P. 23267 vom 11. 10. 1897.

Digitized by Google

lyten enthalten. Die Anode wird an einem Leiter unmittelbar über den Gegenständen aufgehängt und kann ihnen genähert oder von ihnen entfernt werden.

Zum Elektroplattieren kleiner Artikel gebraucht A. F. Harris[1]) einen rotierenden isolierten Behälter *10* (Fig. 31), dessen Endringe *15* durch verstellbare Arme und Wellen auf einem beweglichen Rahmen *18* im Bottich *9* liegen. Die Trommel ist an den Enden offen

Fig. 31.



und mit einem entfernbaren Endstück *11* und einer Thür *12* versehen. Die Seiten haben eine Reihe von Rinnen *13* mit vielen Löchern *14*. In den Rinnen sind Kathodenstreifen *26* befestigt, die außen mit Leitern *28* verbunden sind. Von diesen führen Drähte *29* zu dem Commutator *30*, der gleichzeitig mit der Trommel rotiert. Die Drähte *29* gehen über einen rotierenden Holzklotz *31*, sodass die Leiter am Boden des Behälters mit dem

[1]) E. P. 24884 vom 27. 10. 1897.

Digitized by Google

oberen Theile des Commutators verbunden und geschlossen werden, und die vom oberen Theile der Trommel nach dem Boden gehen und von dort Unterbrechung erfahren. Behälter und Commutator werden durch die Welle *22* gedreht. Die Leiste *25* des Rahmens *18* trägt eine Stange oder Stangen *24*, an der eine oder mehrere gekrümmte Anoden *23* befestigt sind. Die Stifte, die die Kathoden befestigen, haben vorspringende Enden, um die die Artikel während des Überziehens bewegt werden. Bei einer abgeänderten Form wird der Behälter aus längs- und kreuzweis verflochtenen Drähten gebildet, und werden die Kathoden in den Rinnen von einer Stange gehalten, die unter der Anode durch den Behälter geht, wobei die Theile von den Rinnen nach der Stange isoliert sind. Der Behälter kann auch aus Ringen gebildet werden, die durch Kreuzstäbe verbunden sind, und nach innen vorspringende, als Kathoden dienende Stücke haben.

Nach G. Langbein & Co.[1]) haben die bisherigen um eine Achse rotierenden Vorrichtungen zur Massengalvanisierung den Nachtheil, dass sperrige Gegenstände und kleine runde, eckige und beliebig gestaltete Artikel sich zu einem Knäuel verwirren, verbiegen und wegen ungleichmäßigen Abstandes der Anode sich nicht gleichmäßig galvanisieren. Zur Vermeidung dieser Übelstände erhält die Schaukel *a* (Fig. 32), die mit den Gegenständen in den in Wanne *w* befindlichen Elektrolyten taucht, eine hin und her gehende Bewegung durch den Excenter *g*, der durch die Riemenscheibe *h* bewegt wird und durch die Stange *f* seine Bewegung auf die Schaukel überträgt. Diese ist an der Stange *c*, von der sie durch

[1]) D. P. 97944 vom 13. 11. 1897; E. P. 885 vom 12. 1. 1898.

Digitized by Google

Gummiröhren, Pressspan o. ä. *d* isoliert ist, durch Hänger *b* aufgehängt, die mit dem Lagerzapfen *r* der Schaukel in metallischem Contact sind. Die Zapfen haben ihrerseits Contact mit mehreren im Inneren der Schaukel aufgeschraubten Kupferstreifen *s s*, falls die Schaukel aus Holz oder einem nichtleitenden Material hergestellt ist. In die Schaukel tauchen die Anoden *l l*, die durch metallische Hänger *m* mit der Stange *c* ver-

Fig. 32.

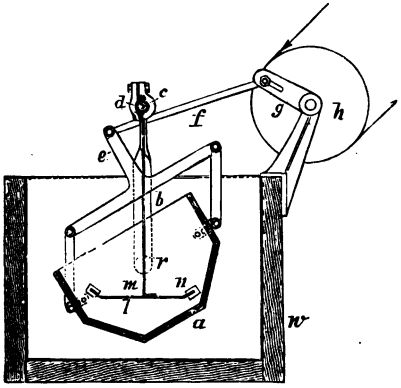
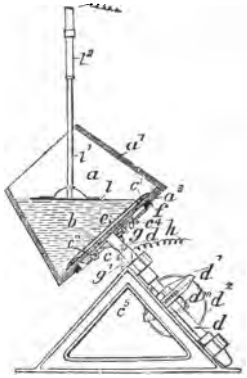


Fig. 33.



bunden sind, die ihrerseits Verbindung mit dem positiven Pole *i* der Stromquelle hat. Die Anoden, die flache oder schaukelähnlich gebogene Platten sind, werden an den Seitenkanten durch Holzleisten o. ä. gegen Kurzschluss mit den zu galvanisierenden Waren geschützt. Die Gegenstände rollen in der Schaukel am Boden hin und her, ohne durch einander zu gerathen. Die rollende Bewegung genügt zur Erzeugung eines gleichmäßigen Niederschlages. Wegen der Nähe der Anoden an den Waren erfolgt der Überzug bei geringer Stromspannung in kurzer Zeit. Zum Regeln der Schaukelbewegung ist

Digitized by Google

die Übertragungsstange f mit dem Excenter g verstellbar verbunden.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände, gekennzeichnet durch einen oben offenen, um die darin angeordnete Anode schaukelartig schwingenden Warenbehälter.

Der Apparat zur Vernickelung und sonstigen Elektroplattierung kleiner Gegenstände von F. Fischer, B. J., B. J. und A. Round[1]) hat einen oben offenen Behälter a (Fig. 33) mit nach oben convergierenden Wänden a^1. Er wird in geneigter Lage gehalten durch eine Welle d, die auf einem Rahmen c^5 ruht und an einem vierarmigen Träger c^6 befestigt ist. Dieser ist am Boden a^3 des Bottichs bei c^2 mit Angeln versehen und an dem anderen Ende durch Flügelmuttern c^4 festgemacht. Die Welle und damit auch der Behälter werden von einer Riemenscheibe d^2 aus durch ein conisches Getriebe d^1, d^{10} gedreht. Die Anode i hängt im Elektrolyten b an einer teleskopartigen Stange $i^1 i^2$, die um einen Bügel, der sie trägt, schwingen kann. Der kathodische Metallring e ist durch Bolzen e^1 an einer kreisförmigen Zahnstange f befestigt. Diese steht durch ein Zahnrad oder mehrere oder durch Rollcontacte g mit isolierten metallenen Trägern g^1 in Verbindung, die jene stützen und gleichzeitig die Verbindung für den Stromrückleitungsdraht h bilden. Bei der Entleerung wird die Anode seitwärts geschwungen, die Flügelmuttern c^4 losgeschraubt und der Behälter um Angel c^2 gedreht.

Kleine Gegenstände, wie Nadeln, vernickelt oder verzinnt J. S. Morrison[2]) in einer durchlöcherten rotierenden Trommel. Der Strom geht von außerhalb befindlichen Anoden durch radiale Nadeln nach hori-

[1]) E. P. 2684 vom 2. 2. 1898. — [2]) E. P. 6451 vom 16. 3. 1898.

Digitized by Google

zontalen Kupferstreifen, von diesen durch einen Metallring und einem leitenden Streifen nach einer die Welle umgebenden Scheibe und von dieser durch zwei Bolzen aus der Trommel heraus nach einem isolierten Kupferringe, von wo er zur Stromquelle zurückgeleitet wird.

J. H. Hope[1]) macht bei einem sechseckigen horizontal liegenden rotierenden Fasse eine Seite abnehmbar, zum Ein- und Ausschütten der Artikel, und bringt in einer anderen eine verschraubbare Öffnung zum Entfernen der Flüssigkeit an. Central ist leicht entfernbar eine cylindrische oder Stabanode angeordnet, die mit Canevas oder ähnlichem Material bedeckt wird. Die Innenseite des Fasses ist mit einer Anzahl leitender Längsstreifen belegt, die an jedem Ende durch Ringe verbunden sind. Einer von diesen steht durch einen Bolzen, der wasserdicht durch das eine Ende des Fasses geht, einen Draht, eine Platte und einen Bolzen mit dem leitenden Umfang einer nichtleitenden rotierenden Trommel in Verbindung, auf dem ein kathodischer Bürstencontact schleift. Ganz ähnlich geschieht die Zuleitung des positiven Stromes zur Anode. Soll das Vernickeln, Verkupfern, Vermessingen, Vergolden und Versilbern aus heißer Lösung geschehen, so wird das Fass aus emailliertem Eisen hergestellt.

F. Greenfield[2]) befestigt die zu vernickelnden etc. kleinen Gegenstände auf zwei Reihen beweglicher Stäbe, die in einer Trommel leitende, mit isolierten Scheiben hinterlegte Endplatten mit centralen senkrechten Scheiben verbinden. Die Endplatten stehen durch eine isolierte Achse und isolierte Hänger mit einer Stromzuleitungsschiene in Verbindung. Zwischen je zwei Artikel werden isolierende Blöcke angebracht.

[1]) E. P. 7764 vom 31. 3. 1898. — [2]) E. P. 9105 vom 20. 4. 1898.

Digitized by Google

Die rotierende kathodische Welle des Apparates von H. Beckmann[1]) trägt ein paar Räder, auf deren Wellen durchlöcherte Kammern zur Aufnahme der Artikel befestigt sind. Für lange Gegenstände gebraucht er kreuzförmige Scheiben, die auf jede beliebige Entfernung auf der Welle verschoben werden können.

4. Nickellegierungen.

Beim Niederschlagen von Legierungen bildet Ch. J. Ch. Elkington[2]) das Bad aus der Lösung des am schwierigsten abzuscheidenden Metalles und setzt das leicht fällbare nur nach Bedarf zu. Als Anode kann die betreffende Legierung dienen. Das Verfahren soll hauptsächlich auf Legierungen von Nickel und Silber angewendet werden, die auch noch Kupfer, Zink oder Zinn enthalten können.

S. J. Goode[3]) wendet nicht die Legierungen, sondern die Platten der einzelnen Metalle als Anoden an. Je nachdem man die eine oder die andere Platte mehr oder weniger tief eintaucht oder mehr oder weniger weit von der Kathode entfernt, kann man nach Belieben Zusammensetzung und Farbe der niederzuschlagenden Legierung ändern.

Eine Nickel-Silberlegierung erhält E. Cl. Shepard[4]) aus einem Bade, das entsteht beim Zufügen einer Lösung von Silbernitrat in Ammoniumcarbonatlauge zu einer Lösung von Nickelhydrat oder -carbonat in Ammoniumcarbonatlauge. Kaliumcyanid kann zugegen sein. Die Anode besteht aus der betreffenden Legierung.

---

[1]) E. P. 6300 vom 23. 3. 1899. — [2]) E. P. 1543 vom 10. 7. 1855. — [3]) E. P. 887 vom 31. 3. 1857. — [4]) E. P. 353 vom 23. 2. 1858.

Digitized by Google

Das Verfahren von A. Breden[1]) charakterisiert genügend der

Patentanspruch. Ein Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften und glänzenden nickelhaltigen Silberüberzuges auf Gegenständen aus Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Packfong und verwandten Legierungen, darin bestehend, dass man einen auf den Gegenständen hergestellten galvanischen nickelhaltigen Silberniederschlag, von einem aus Zinkchlorid und Boraxpulver bestehenden Brei umhüllt, bei schwacher Rothglut aufschmilzt.

Die Farbe einer Eisennickellegierung zieht Th. Fearn[2]) der des reinen Nickels vor. Er löst Nickeloxydul in gelinder Wärme in Ammoniumchloridlösung, setzt noch dieselbe Menge der letzteren zu, löst darin elektrolytisch Eisen auf und gebraucht dieses Bad mit Anoden aus Nickel und Eisen, von denen das eine oder andere Metall nach Bedarf zeitweilig aus dem Bade gezogen wird. Die Nickellösung kann auch elektrolytisch aus dem Metall hergestellt werden. Eisen und Stahl wird vor dem Vernickeln verkupfert oder besser vermessingt.

E. D. Nagel[3]) findet es vortheilhaft, eine Nickel-Kobaltlegierung niederzuschlagen. Als Bad dient die ammoniakalisch gemachte Lösung des Ammoniumdoppelsulfats. Sie wird auf etwas über 40° erhitzt. Anode ist Platin.

---

[1]) D. P. — [2]) E. P. 2266 vom 29. 8. 1871. — [3]) E. P. 3396 vom 30. 12. 1870.

Digitized by Google

Namen-Verzeichnis.*)

Acheson, E. G., II, 237.
Actien-Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb, IV, 51.
Adams jun., J., IV, 156, 177.
Agate, W., II, 107.
Alexander, IV, 115.
Allen, W. Th., I, 13.
Allgemeine Elektricitäts-Ges., I, 168.
Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft Papenburg, II, 103; IV, 105, 152.
Allgemeine Gold- u. Silber-Scheideanstalt, III, 27.
Altenau, Hüttenamt, II, 103.
Altonhead, III, 159.
Aluminium-Industrie-A.-G., I, 168, 200, 257.
Aluminium Syndicate Ltd., I, 155.
American Aluminium Company, I, 104.
Anaconda Copper Mining Co., II, 86, 103, 197.
Ancel, A. D., I, 2, 84, 210; II, 38; III, 10, 102; IV, 28, 144, 148.
Anderson, II, 234.
André, E., I, 18, 23; II, 39, 74.
Andreoli, E., I, 19, 34; II, 1, 239; III, 30, 122, 123, 124, 135, 138, 139, 143, 158, 198; IV, 23, 35, 145.
Andreoli, E. u. G., III, 190.
Apitz, J., I, 12, 18.
Appleton, D., II, 79; IV, 182.
Arbey, III, 104.
Arche, A., III, 30.
Aschermann, H., I, 191.
Ash, T. M., III, 79.
Ashcroft, E. A., IV, 4, 6, 7, 33, 35, 36, 105.
Atkins, G. J., III, 105, 164.
Atmer, II, 197.
Aubel, E. van, I, 248.
Austen, R., I, 258; II, 100.
Austin, III, 181.
Aylsworth, III, 177.

Bachimont, M. G., I, 3, 15.
Badia, G., II, 45, 46, 62.
Badt, F. B., II, 69, 74, 75, 77, 92, 102.
Bagley, W., IV, 108.
Bagration, P., III, 81.
Bailey, J. W., III, 150.
Baker, F., I, 46.
Baker, W., IV, 163.
Balbach, E., III, 10
Balbach Smelting and Refining Co., II, 98, 103; IV, 151, 152.
Balmoral Gold Mining Co., III, 199.
Baltimore Copper Smelting & Rolling Co., II, 93, 103.
Barber, C. M., II, 131.

*) Die römischen Ziffern bezeichnen stets den Band dieses Werkes; die arabischen die Seitenzahl.

Digitized by Google

Barker, R., III, 187.
Barnett, II, 95.
Barratt, O. W., II, 106; III, 41, 201, 202; IV, 125, 145.
Barrett, H., II, 77; IV, 53.
Barthel, A. E., I, 42.
Basse & Selve, III, 75; IV, 149, 176.
Basset, I, 236.
Batchelor, C. T., I, 32.
Batchelor, J. G. H., I, 32.
Bauer, J. G., II, 128.
Bauermann, III, 81.
Beam, III, 198.
Beatson, W., I, 25, 27.
Becker, B., III, 152.
Becker, H., I, 24, 28; III, 45, 123, 207; IV, 114.
Beckmann, H., IV, 200.
Becquerel, I, 51, 83; II, 3; III, 81; IV, 156.
Beer, III, 130.
Bell, I, 75.
Bellino, C. F., II, 283.
Benjamin, I, 33, 148.
Berg, M. J., I, 179.
Bergmann, IV, 135.
Bernabé, M., II, 263.
Bernard, E., I, 123, 169.
Bernard, M., I, 169.
Berthaut, H. M. A., I, 75, 101.
Berton, C. L. C, I, 22.
Bertrand, I, 1, 23, 39, 50, 84, 207; IV, 137.
Beslay, Ch., I, 24; IV, 109, 132.
Beudant, IV, 26.
Biedermann, I, 134.
Biernacki, V., I, 238.
Binder, II, 52.
Bingham, J. E., I, 40.
Birmingham, III, 198.
Binney, H., IV, 177.
Bischof, IV, 159.
Blackmore, H. S., I, 97, 205.
Blackwell, B. B., II, 281.
Blackwell, Th. F., IV, 133.
Blake, Th. H., I, 49; III, 75.
Blanda, F., IV, 168, 169.
Blas, C., II, 38; III, 33; IV, 27, 53, 67, 143.
Blewitt, R. J., I, 36.
Bloume, M., III, 183.
Blount, B., II, 16, 17.
Boas, H., III, 57, 58.
Bock, A., III, 30, 82.
Bocquet, E. Ch., II, 282.
Body, M., III, 15, 112, 174.
Böhm, M., I, 37.
Böttger, R., I, 1; II, 2, 272.
Beguski, J., I, 103.
Bohne, C. C. E., I, 15.
Boischevalier, A. de, II, 287.
Boissier, H. R., IV, 192.
Bolley, P., II, 115.
Bolton, T. & Sons, II, 104.
Bonanza Gold Mining Co., III, 199.
Bonnet, C. P., III, 182.
Bonnet, J., I, 13, 36, 84, 230; II, 114; III, 42; IV, 160.
Borchers, Gebr., II, 78, 79.
Borchers, W., I, 2, 3, 4, 5, 9, 23, 26, 34, 50, 52, 72, 76, 130, 186, 204, 205, 236, 257; II, 1, 20, 47, 102; III, 30, 38, 111, 117, 198; IV, 1, 16, 39, 79, 105, 140, 152.
Bossard, J., II, 146.
Boston and Montana Consolidated Copper and Silver Mining Co., II, 77, 103.
Bottome, T. D., III, 35.

Digitized by Google

Boudreaux, L., IV, 170.
Bouilhet, H., II, 2, 127, 128; III, 40, 46, 200, 206; IV, 158, 276.
Bousfield, G. T., I, 39.
Bowick, T. G., III, 161.
Boyle, R. K., II, 1; IV, 129.
Bradbury, W., II, 262.
Bradley, Ch. S., I, 102, 141.
Bräuning, II, 3.
Brand, A., III, 111.
Brandt, J. & G. W. v. Nawrocki, III, 47.
Brauk, E. v., II, 279.
Braun, J., I, 210.
Breden, A., III, 77; IV, 201.
Brewer, H., IV, 54
Brickell, III, 198.
Bridgeport Copper Company, II, 94, 103.
Bridgman, Le Roy, III, 20; IV, 83.
Brin, A., I, 109.
Brin, L. Q., I, 109.
Bristol, IV, 175.
British Aluminium Company, I, 168, 257.
Brittain, H., IV, 109.
Brixlegg, Hüttenverwaltung, II, 105.
Brock, J., I, 51; IV, 87.
Brogowski, M. A., I, 117.
Brook, H. J., II, 114; IV, 158, 169.
Brooks, J. B., IV, 194.
Brooman, R. A., II, 261; III, 53, 186.
Broughton Copper Co., II, 104.
Brown, Harold P., II, 100.
Brown, Wm., II, 145, 196.
Brown, W. C u. C., III, 182.
Brownell, H. T., IV, 168.
Brunner, Mond & Co., IV, 103, 105.
Brunoy Works, II, 145.
Bryant, J. E., IV, 194.
Buchanan, II, 166.
Bucherer, A., I, 97, 99, 148, 199.
Buff, I, 1.
Bull, H. C., I, 48, 83, 105, 117, 217; III, 173.
Bull, H. C. & Co., I, 48, 83, 105, 117, 217.
Bunsen, R., I, 57, 75, 83, 92, 100.
Burckhard, I, 50.
Burgess, C. F., II, 291.
Burghardt, C. A., I, 17, 216, 219; II, 36; IV, 29, 44, 102.
Burgum, W. H., I, 49, 249; IV, 137.
Burns, N., I, 232.
Burnstine, IV, 94.
Burrow, J., I, 41; II, 278; IV, 125.
Burrowes, II, 276.
Burton, G. D., III, 95.
Butters, C., III, 123, 126, 128.
Button, III, 182.

Cahoon, III, 140.
Cailletet, II, 266.
Caldecott, W. A., III, 126.
Calhoun, III, 198.
Callaud, J. A., II, 114.
Callow, J. J., II, 284.
Canadian Copper Comp., IV, 151, 152.
Canning, T. R., IV, 150.
Capehart, A. S., II, 267.
Capelle, H., III, 78; IV, 162.
Carlin, III, 135.
Carter, III, 126.
Casanova, A., IV, 159.
Case, W. E., I, 72, 186.
Cassel, G. E., IV, 32.
Cassel, H. R., II, 70; III, 107, 121.

Digitized by Google

Cassel Gold Extracting Co., III, 109.
Casson, R. S., II, 235.
Castner, H. Y., I, 92.
Caulfield, II, 76.
Caussinus, L. J., III, 45.
Cazavan, II, 268.
Chablin, L., III, 72.
Chance, H. M., III, 81.
Changy, I, 23.
Chanselle, IV, 65.
Chassy, II, 55.
Chaster, J. E., III, 198; IV, 164.
Chem. Fabrik Fürfurt, IV, 103, 105.
Chem. Fabrik Gössnitz, Böttger & Seidler, I, 63, 103.
Chevallier, II, 115.
Chicago Copper Refining Co., II, 99, 101, 103.
Chicago Smelting Co., II, 76.
Choate, P. C., IV, 94, 95.
Christofle, I, 226; II, 2; III, 40.
Chutaux, Th., II, 129.
Cimeg, J., II, 263.
Cirla, III, 40.
Clark, E. P., IV, 145.
Clark, E. W., III, 107, 170.
Clarke, J. W., III, 183.
Clarke, Th., III, 4.
Classen, A., I, 13, 39, 51; II, 116.
Claubry, Gaultier de, II, 115.
Claudet, A. F. J., III, 203.
Claus, C. F., I, 13, 17, 18.
Cleaver, E. L., I, 22.
Cleghorn, III, 117.
Clennell, III, 123.
Clergue, F. H., II, 76; IV, 147.
Clerici, F., III, 144.
Coathupe, H. B., II, 263.
Cobley, Th. H., I, 17, 35; II, 4; IV, 133.
Cochran, J., IV, 176.
Coehn, A., II, 18; IV, 79, 150.
Coffin, II, 231.
Cohen, E., II, 10, 47.
Collins, C. G., I, 237.
Comfield, R. P., IV, 107.
Compagnie des Forges de Châtillon et Commentry, IV, 108.
Compagnie Générale de l'Alumine, I, 95, 98.
Conedera, R., II, 108.
Conroy, F. P., III, 152.
Cook, A. E., IV, 192.
Cooper, C. F., III, 81.
Corbelli, I, 216.
Corbett, J., I, 39.
Corduan, J., I, 49; II, 274; IV, 134.
Cornforth, H., III, 78, 79.
Correns, E., IV, 144.
Corvin, O. von, II, 263.
Cosmic Alloy and Metal Deposition Company, II, 122.
Couharévitch, II, 74.
Coulson, S., I, 206.
Courant, E., II, 123.
Cousens, R. L., III, 185.
Cowles, A. H., I, 92, 135, 138, 148, 173, 216.
Cowles, E. H., I, 92, 135, 138.
Cowles Electric Smelting and Aluminium Comp., I, 141, 144, 147.
Cowper, Ch., II, 127.
Cowper-Coles, S. O., I, 18; II, 89; III, 30, 61, 70, 72, 76, 136, 204; IV, 3, 83, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 132, 137, 138, 151.
Cowper-Coles Galvanizing Syndicate, IV, 111, 112, 113.
Cox, A., I, 36.
Cox, J. H., II, 167.

Digitized by Google

Crane, T. S., II, 166.
Crawford, M., III, 131.
Cristy, S. B., III, 127.
Croasdale, St., III, 139.
Crocker, F. B., I, 141.
Crompton, I, 144.
Crookes, III, 140.
Croselmire, IV, 87.
Crosse, A., II, 39; III, 81.
Crown Deep, III, 199.
Crown Reef Gold Mining Co., III, 125, 199.
Cruikshank, II, 1; III, 130.
Currie, S. C. C., IV, 52, 85.

Dadelsen, V., IV, 168.
Dagger, I, 144, 145, 147, 148, 178, 256.
Daguin, IV, 26.
Daly, J. A., III, 205.
Danckwardt, P., III, 160, 186.
Daniel, L., I, 111; III, 44, 203.
Darling, J. D., I, 231; II, 167.
Davies, L. A., I, 209.
Davis, J. W., II, 231.
Davy, I, 75, 91, 92, 132.
Deane, W. F., II, 166.
Debons, F., II, 280.
Delacot, St. L., III, 43, 203.
Delahaye, III, 19.
Delcelier, A., II, 274.
Dennstedt, I, 245, 246.
Denny, Th., II, 126, 280; III, 45.
Dent, E. J., III, 204.
Depoully, II, 262.
Derode, A. N., II, 276.
Designolle, P. G. L. G., III, 141.
Dessauer, A. v., III, 135.
Dessolle, E. L., II, 114, 130, 158.
Deutsche Elmore Gesellschaft, II, 197.
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, III, 19, 38, 39, 199.
Deutsche kupferschieferbauende Gesellschaft, II, 72.
Deutsch-Österreich. Mannesmannröhren-Werke, I, 240.
Deville, H. St. Claire, I, 91, 100, 101, 169.
Deutgen, E., IV, 126.
Dickson, J., II, 3; IV, 9, 63, 142, 144.
Dieffenbach, IV, 104, 105.
Diehl, I, 75, 76, 109.
Dierick, W. C. L., III, 73.
Dietzel, A., III, 23, 27, 30.
Ditscheiner, IV, 146.
Dixon, D., I, 78, 114; IV, 9.
Dodd, J., IV, 172.
Donath, E., I, 33.
Donkin, R., III, 185.
Donovan, G. O., II, 266.
Doubters, I, 34.
Douglas, J., II, 29, 75.
Downing, II, 266.
Draper, E. G., II, 114; IV, 158, 169.
Drasche, III, 30.
Drayson, II, 284.
Dreyfus, I, 172, 256.
Dronier, P., I, 131; IV, 174.
Du Bois, Ph. H., II, 261; III, 42, 201.
Ducot, J., II, 268.
Dudley, III, 205.
Dürre, E. F., I, 178.
Dumas, A., IV, 168, 169.
Dumoulin, E., II, 90, 104, 136, 144, 145.
Dunderdale, C. N., I, 46.
Dunlap, O. E., I, 178.

Digitized by Google

Dupont, E., II, 274.
Dupuis, A. J., III, 208.
Durant, H. T., III, 127.
Duval, II, 266.
Duvivier, I, 92, 193.
Dyes, L. G., III, 2.

Eames, H., III, 94.
Eckardt, IV, 115.
Edelmann, IV, 42.
Edison, T. A., II, 268; III, 7, 53, 205.
Edwards, H. F., III, 134, 182.
Eguilles, II, 104.
Ehrmann, L. M., III, 11, 123.
Eidlitz, L., II, 290.
Eisenwerke Gaggenau, I, 85; IV, 135.
Eissler, M., III, 123.
Electric Construction Corporation Ltd., II, 49.
Electrical Copper Co., II, 104, 144, 145.
Electric Construction Corporation Ltd., I, 183.
Electrolytic Marine Salts Comp., III, 174.
Electrometal Refining Co., III, 33.
Electro Metallurgical Company Ltd., II, 225.
Elektra, IV, 190.
Elektricitäts-A.-G. vorm. W. Lahmeyer & Co., II, 103; IV, 105, 152.
Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., I, 47; II, 160; IV, 105, 106, 153.
Elektrochemische Zinkwerke, IV, 103, 105.
Elektrolytische Metallwerke Fritz Butzke Commanditgesellschaft, II, 221.
Elektrolytische Metallwerke Damkoeler, Ticelmann & Cie., II, 235.
Elkington, II, 2, 3, 230.
Elkington, Ch. J. Ch., IV, 200.
Elkington, G. R., III, 43; IV, 125.
Elkington, H., III, 43.
Elkington, J. B., II, 69, 229, 236.
Elkington, Gebr., III, 40, 201.
Elkington & Co., II, 229.
Ellis, W. H., II, 232.
Elmore, II, 86, 145, 208; III, 35.
Elmore, A. S., I, 46; II, 77, 170, 177, 190, 196; IV, 53, 129.
Elmore, F. E., I, 44, 46; II, 88, 169, 170, 176, 177, 193, 196, 257; III, 190; IV, 84, 185.
Elmore, J. O. S., II, 80, 174; IV, 126.
Elmore, L., III, 15.
Elmore, W., I, 40; II, 77, 106; IV, 53.
Elmore, Metall-A.-G., Schladern a. Sieg, II, 103.
Elmore's American and Canadian Copper Depositing Co., II, 200.
Elmore's Foreign and Colonial Patent Copper Depositing Co., II, 200.
Elmore's French Copper Co. Ltd., II, 197.
Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Company Ltd., II, 170, 184, 185, 187, 190, 193, 194, 196, 257.
Elmore's Wire Manufacturing Co., II, 200.
Elmore Trust, II, 200.
Elsas, A., IV, 146.
Elsasser, II, 52.
Eltonhead, III, 190.
Elwell-Parker, II, 79.

Digitized by Google

Emerson, E., II, 156.
Emme, I, 185.
Emmens, St. H., III, 9, 130, 176; IV, 70.
Emmens Zinc Co., IV, 60.
Endruweit, C., II, 157; III, 49; IV, 170.
Engel, II, 233.
Engelhardt, I, 9; II, 225, 234.
Ericsson, C., II, 77.
Ernst, C. v., II, 100; III, 73, 111.
Escozura, II, 109.
Evans, F. M., II, 262.
Evans, J. O., II, 231.
Evans, W., IV, 193.
Exploring and Gold Mining Association, IV, 58.
Extended Electro-Metal Extracting, Refining and Plating Company, I, 34.

Falk, R., I, 48, 87, 217, 222; IV, 135.
Farmer, M. G., I, 171, 211; II, 88; IV, 178.
Farrel, II, 89.
Faucherre, J., III, 204.
Faunce, G., III, 19.
Faure, C. A., I, 95, 122.
Fearn, Th., I, 38; IV, 201.
Feith, H., IV, 190.
Feldmann, A., I, 52, 79, 106; II, 197.
Fell, J. C., I, 127, 130.
Fellner, A., I, 189.
Fels, II, 267.
Felt, G. H., I, 227.
Fenwick, T., I, 22.
Fergusson, H. A., IV, 63.
Ferreira, III, 199.
Feuquières, J., I, 35.
Fietsch, II, 267.
Fielding, II, 94.
Finsberg Gold Mining Co., III, 199.
Fischer, E., III, 162, 192, 195.
Fischer, F., I, 20, 62, 75, 145, 148, 205, 210; IV, 52, 198.
Fitzgerald, D. G., I, 13; II, 196; III, 6, 106, 143.
Fletcher, Th., II, 89, 130, 253, 261; IV, 183.
Flöck, A., IV, 190.
Flürscheim, IV, 135.
Föhring, II, 90.
Foerster, F., II, 52, 55, 97, 112; IV, 4, 153.
Fontaine, H., II, 50, 74, 81, 87, 92, 94; IV, 156.
Fontaine, J., II, 95.
Fontainemoreau, P. A., Graf von, I, 41; II, 122, 126, 200, 272; III, 42, 201, 203; IV, 145.
Fontenay, A. de, IV, 158.
Forbes, M., III, 72.
Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate, III, 1.
Forquignon, J. B. L., III, 11.
Forsyth, II, 253.
Foster, Le Neve, II, 197.
Fox, E., II, 237.
Frank, O., IV, 61.
Fraser, III, 105.
Frei, H. H., I, 123, 125.
Fribourg, III, 104.
Friedrichshütte, III, 39; IV, 41, 105.
Friend, G. W., II, 262.
Frishmuth, W., I, 232.
Frölich, O., II, 72, 265; III, 19, 104; IV, 55, 144.
Fromm, A., II, 111; IV, 2, 71.

Digitized by Google

Fuhrmann, II, 93.
Fuller, F. G., III, 182, 186.

Gaiffe, IV, 166.
Garneau, II, 75.
Garneri, J., I, 102.
Garrett, III, 53.
Gauduin, O., II, 115.
Gautier, F., II, 74; IV, 52, 53.
Gaze, III, 121.
Geldenhuis Deep, III, 199.
Geldenhuis Estate, III, 199.
Gelstharp, C., III, 121; IV, 69, 94.
Gemmel, III, 182.
George, II, 166.
Gérard-Léscuyer, J. M. A., I, 173.
Gerhard, F. W., I, 84, 211.
Germania, IV, 114.
Gernet, A. v., III, 123, 124, 126, 127.
Gessler & Stern, IV, 153.
Gibbings, W., II, 88, 92; III, 177; IV, 84.
Glynin Lydenburg, III, 199.
Gmehling, III, 15.
Goldschmidt, Th., I, 34.
Goll, I, 245.
Gomess, A. F. B., I, 84, 233.
Gonell, IV, 65.
Gooch, F. A., I, 127, 192.
Goode, S. J., IV, 200.
Gore, G., I, 1, 50, 59, 155, 205, 206, 207; II, 47, 66.
Gorup-Besanez, E. F. von, I, 59.
Grabau L., I, 69, 71, 95, 105, 121, 125, 155.
Grabowski, C. von, I, 9.
Graetzel R., I, 56, 72, 75, 79, 102, 133, 134.
Graham, J. C., II, 13, 87, 89, 111, 150, 254.
Grammont, M., II, 104.
Grant, J., II, 234.
Grattan, N., III, 203.
Gratzer, R., I, 75, 102.
Gray, A., II, 267.
Greenfield, F., IV, 178, 199.
Greenwood, J., II, 17; III, 106.
Griffin, Ch., II, 106.
Griffith, H., I, 251.
Grosvenor, III, 150.
Grousilliers, H. von, I, 103.
Grove, I, 148.
Grusonwerk, II, 10.
Guébhard, A., IV, 146.
Gührs, P., I, 244.
Gülcher Comp., IV, 45.
Günther, O., IV, 4.
Günther, W., III, 7.
Guggenheim Broth., II, 99; III, 39.
Guggenheim, M. Sons, II, 79.
Guggenheim Smelting Company, II, 76, 103; III, 20.
Guillaume, III, 11.
Guise, J., IV, 193.
Gutensohn, A., I, 20, 22, 36, 37, 211; II, 115; IV, 109, 145, 160.
Gutzkow, F., III, 27.

Haas, H. L., IV, 178.
Hall, I, 171; III, 126.
Hall, C. M., I, 177, 178.
Hall, J. B., I, 179.
Haller, W., II, 127, 288.
Hammer, II, 236.
Hammesfahr, E., IV, 176.
Hammond, H. R., IV, 53, 87.
Hamond, J. B., IV, 133.
Hampe, W., I, 108, 148, 205; II, 65; III, 34.
Hanekop, G., IV, 18.

Digitized by Google

Hannay, J. B., III, 130, 149.
Hansen, E., III, 208.
Harris, A. F., IV, 195.
Harris, A. H., I, 232.
Hartley, J. E. u. H. E., IV, 179.
Hartmann, W. E. A., II, 4.
Harvey Filley Plating Co., I, 208.
Haseler, E., III, 204.
Hasenclever, J. B. & Söhne, I, 195.
Hasse, E., II, 101; IV, 23, 42.
Haubold, C. G., II, 233.
Haubtmann, I, 132.
Hauch, A., III, 143.
Haurd, J. S., I, 209.
Hausmann, L., II, 215; IV, 169.
Haycraft, III, 163.
Hayden, E. S., II, 93, 94, 95.
Heathfield, R., IV, 116, 120, 121, 132, 134.
Hebaus, J. R., III, 152.
Heckmann, C., II, 79.
Heibling, I, 191.
Heinzerling, Chr., IV, 92.
Helios, II, 103.
Hemming, T. L., IV, 130.
Henley, W. Th., III, 77.
Hennique, A., III, 72.
Hentschel, W., IV, 40.
Hering, C. A., I, 3; II, 84.
Hermite, E., II, 35; IV, 149.
Herold, I, 84.
Héroult, P. L. T., I, 92, 161, 165, 257.
Herrmann, R. P., II, 123, 275; III, 34, 44, 202; IV, 45, 48, 157.
Herroun, E. F., III, 81.
Herzog, M., II, 111.
Hesz, J. J., I, 37; II, 275.
Hickley, L. W. N., III, 61, 198.
Higgs, P., II, 1, 52; IV, 54.
Hilberg, E., I, 78.
Hill, J., II, 229.
Hiller, I, 59, 69, 75.
Hirsching, II, 36.
Hitzemann, O., IV, 167.
Hobbs, J. C., I, 173.
Höflich, A., IV, 64.
Hoepfner, C., I, 16, 51; II, 9, 13, 15, 16, 19, 23, 27, 28, 35, 51; III, 2, 9, 104; IV, 36, 37, 67, 81, 87, 89, 91, 93, 103, 105, 149.
Hoepfner, L., I, 120; II, 160.
Hofmann, H. O., III, 33.
Hofmann, P. W., IV, 40.
Holf, II, 3.
Holl, C., II, 155.
Hollingshead, W. B., II, 125.
Holloway, J., IV, 177, 179.
Holms, W. L., III, 122.
Holt, J., IV, 194.
Honhorst, J. L., I, 46.
Hood, J. J., III, 144.
Hope, J. H., IV, 199.
Hopkins, IV, 146.
Hopkinson, E., II, 79.
Hopkinson, J., I, 155.
Hornig, F., I, 19; IV, 16.
Hornung, F., I, 67.
Horry, W. S., IV, 147.
Horsfield, G. W., IV, 182.
House, H. A., III, 21.
Houston, E. J., I, 148.
Howard, J. S., II, 110; IV, 189.
Howell, J. C., II, 107; IV, 130.
Huber, II, 158, 160; IV, 108.
Hubmann, G., II, 264.
Hübl, v., II, 111, 112.
Hugon, II, 92.
Hundt, R., IV, 104.
Hunt, A. E., I, 178, 255.
Hunt, F. St., I, 144.

Digitized by Google

Huntley, D. B., III, 149.
Hurrell, M. H., II, 48.
Hurter, F., I, 51; IV, 71, 84, 87.
Hydrogen Amalgam Co., III, 181.

Illinois Reduction Co., II, 14.
Ingalls, W. R., IV, 36, 103.
Irvington Smelting & Refining Co., II, 103.

Jablochkow, I, 75.
Jacobi, M. H., II, 1, 2.
Jacobson, J., III, 53.
Jacques, IV, 168.
Jacquin, II, 2.
Jaeningen, M. M., I, 83, 202.
Jaere Soc. des Cuivres, II, 104.
James, A., III, 136, 137.
James, C., II, 51.
Jeancon, J. A., I, 208.
Jenkins, H. C., III, 81.
Jennings, S., III, 126.
Jensch, E., II, 17.
Jernegau, III, 174.
Jobst, P. u. E., II, 278.
Johannesburg Consolidated Investment Co., III, 144.
Johnson, J. H., II, 282.
Johnson, W., II, 273.
Johnson & Söhne, III, 181.
Johnstone, A. S., IV, 148.
Jones, A., II, 228.
Jones, J., I, 2; IV, 58.
Joray, L. A. J., IV, 185.
Jordan, II, 2.
Jordis, E., II, 117, 280.
Jory, J. H., III, 178.
Julian, H. F., III, 163.
Julien, A., II, 287.
Junghann, IV, 31.

Kagenbusch, I, 193.
Kaselowsky, E., IV, 135.
Kasemeyer, F. W., I, 67.
Kayser, R., IV, 162, 167.
Kayser & Comp., II, 72.
Keith, N. S., I, 28, 29; III, 32, 33, 143.
Keller, E., II, 100.
Kempler, A. E., I, 251.
Kendall, E. D., III, 131.
Kennedy, A. W., II, 196, 200.
Kergovatz, II, 263.
Kerl u. Stohmann, I, 134.
Kershaw, J. B. C., I, 199; II, 101, 145; IV, 106, 151.
Ketchum, IV, 63.
Keudell, III, 197.
Kjellin, F. A., IV, 32.
Kiliani, M., I, 165, 172; II, 37, 55, 58, 78, 93; III. 7, 35, 130; IV, 1, 23, 26, 30, 46, 53, 85, 143, 146, 147.
Kittson, III, 181.
Klein, E., II, 2. 201; III, 195.
Kleiner-Fiertz, E. C., I, 79, 152, 155.
Klič, K., II, 254.
Knies, III, 73.
Knöfler, O., I, 82, 177.
Knowles, Th., II, 168.
Knudson, II, 167.
Knutsen, H., I, 5.
Königshütte, II, 72.
Koepp, I, 3.
Koepp, R. & Co., I, 2.
Koll, G., II, 74.
Koort, W., II, 9, 47, 67.
Kosman, R., I, 134, 148; IV, 52, 67, 74.
Kotzur, I, 22, 25.
Krantz, II, 267; III, 44.

Digitized by Google

Krouchkoll, I, 237.
Kroupa, G., II, 76, 95; III, 18; IV, 151.
Krüger, A., II, 213, 217.
Krupp, H., III, 79.
Kuhn, O., III, 6.
Kumme, J. & G., II, 226.
Kundt, III, 205.

Laidlaw & Co., IV, 114.
Laird, R. S., I, 24.
Laird Bros., IV, 114.
Lamar, Mill, de, III, 149.
Lambotte-Doucet, IV, 52.
Lancaster Gold Mining Co., III, 199.
Landauer, J., II, 158; IV, 170.
Landin, J., II, 51; IV. 9.
Landois, H., III, 44, 203.
Lang, J., IV, 172.
Lang & Sohn, Louis, IV, 172.
Langaudin, II, 126.
Langbein, G., II, 123, 208.
Langbein & Co., G., IV, 196.
Lange, Th., IV, 74.
Langhenhove, I, 144, 147.
Langley, J. W., I, 178, 179.
Latapie, II, 268.
Lawe, A., III, 43, 202.
Lea, J., IV, 53.
Lebeau, P., I, 52, 53, 54.
Leblanc, I, 255.
Le Chatelier, I, 92, 101.
Ledderboge, H., I, 82, 177.
Ledeboer, P. H., I, 169; II, 108.
Lee, II, 168.
Legate, W. H., I, 250.
Lehners, I, 245.
Leitner, H., IV, 136.
Lenoir, E., II, 128.
Lensaigne, I, 255.
Lentz, I, 167.
Lenz, O., II, 18, 111.
Leonardi, E., II, 1; III, 81, 140.
Lepsch, Cl., I, 250.
Le Redotte, A., I, 79, 132.
Lesson, H. B., II, 127, 280; III, 42, 75; IV, 132, 133.
Létrange, L., IV, 65. 67.
Leuchs, G., II, 1, 32.
Leuchtenberg, Maximilian Herzog von, II, 2.
Le Verrier, IV, 149.
Levett, IV, 178.
Lévy, A., I, 85, 221, 251, 253; IV, 158.
Lewis, H. R., III, 121; IV, 69, 94.
Liébert, II, 117; IV, 109, 145.
Liebig, J. Baron von, II, 263; III, 200; IV, 158.
Liebmann, L., I, 53, 54.
Liepmann, H., II, 14; III, 112.
Linde, v. d., I, 34.
Lindemann, O., IV, 76.
Lisle, J. D., I, 205.
Lismann, A., II, 278.
Lloyd, C. O., III, 77.
Lloyd, R. J., I, 46.
Lobenstein, E. E. de, IV, 107, 145.
Lobenstein, G. de, I, 41.
Lockett, J., II, 227.
Lockwood, A., III, 198.
Loeb, IV, 178.
London Metallurgical Comp., III, 76; IV, 138.
Long, III, 112.
Lontin, D. F., I, 101.
Lorenz, F., II, 110.
Lorenz, R., III, 7; IV, 9, 15.
Lossier, L., I, 193.
Louis, V. A., III, 81.

Digitized by Google

Luckow, C., IV, 23.
Ludwig, J. C., III, 186.
Lugo, II, 168.
Luhn, II, 197.
Lux, II, 87.
Lynam, F. J., III, 79.
Lyons, M., III, 44.
Lyte, F. M., II, 115, 231; IV, 15, 142, 172.

Mabery, C. F., I, 138, 144.
Mabley, W. T., II, 260.
Macarenas y Hernandez, I, 1.
Mac Arthur-Forrest, III, 123, 138.
Mac Avoy, H. L., III, 73.
Mach, E., IV, 146.
Macintyre, J., III, 123.
Mac Laurin, III, 123.
Maclean, J. J., III, 173.
Mac Nulty, J. G., III, 135.
Madeley, F., II, 235; IV, 169.
Maës, G. L., II, 291.
Magnus, II, 52.
Mahlstedt, F., III, 195.
Mailloux, II, 77.
Mailly, J. J. H., II, 262.
Main Reef Consol., III., 199.
Maiss, II, 46.
Maitland, W. H., II, 122.
Mansfelder Gewerkschaft, II, 104.
Maray, II, 2.
March, O., III, 162.
Marchese, E., II, 3, 43, 47.
Margot, Ch., I, 250.
Margules, M., III, 81.
Marino, P., I, 84, 225, 233, 237; II, 113, 166.
Marino, Q., I, 13, 42, 237; II, 127; III, 44; IV, 109, 146, 159.
Marks, D., III, 140.
Marks, R. J., II, 154; IV, 184.
Marquez-Millan, F., III, 38.
Martin, II, 255, 276.
Martin, E., II, 269.
Martin, J. C., II, 263.
Martin, W. H., III, 143.
Martius, I, 145.
Mason, C., I, 46; II, 266; IV, 133.
Masson, A. A., III, 203.
Masson, J. B. F., I, 47.
Mathieu, J. A., IV, 163.
Matignon, II, 266.
Matteuci, I, 1.
Matthes, E. & Weber, IV, 54.
Matthiessen, F. W., I, 59, 79, 185.
Maudley, Sons & Field, IV, 114.
Maurice, J., II, 166.
May, W. de Courcy, II, 94.
May Consol., III, 199.
Mayençon, I, 227.
Maynard, G. W., II, 73; III, 16, 19.
Mazrimmen, A. Z. v., III, 206.
Mazzurana, F., II, 105.
Mehner, I, 145.
Meidinger, H., II, 72; III, 77; IV, 169.
Menges, C. L. R. E., I, 148, 177.
Menne & Co., Gustav, IV, 152.
Méritens, II, 125, 126; IV, 145.
Mesdach, II, 74.
Meyrueis, Mongin & Basse, I, 2.
Michel, F. A. V., II, 262.
Mierisch, E. B., III, 118.
Miest, E., II, 38; III, 33; IV, 27, 53, 67, 143.
Mignon, J. B. J., II, 115, 116.
Miller, M., II, 236; III, 43, 202.
Millward, W., III, 44.
Mincher, W., IV, 108.
Minet, A., I, 36, 168, 169, 170 171; II, 1; IV, 107.

Digitized by Google

Möbius, B., II, 69; III, 16, 19, 39.
Möller, J. C. J., I, 42.
Mohr, B., IV, 96.
Moissan, I, 170.
Molloy, B. C., III, 161, 178.
Monckton, Cl., I, 35.
Monckton, E. H. Cr., I, 193.
Mond, L., IV, 85.
Montgelas, R. de, I, 85, 214; IV, 135.
Montgomerie, J. C., III, 122, 202.
Moore, S., III, 75, 206.
Morewood, E., I, 35, 36.
Morris, T., II, 90, 273.
Morrison, D., II, 228.
Morrison, J. S., IV, 198.
Morse, S. E., II, 261.
Morton, H., III, 33.
Motz, E., III, 135, 160.
Moulton, IV, 35.
Mourlot, A., I, 50; IV, 142, 147.
Müller, J., III, 73.
Müllner, F., I, 33.
Münster, III, 173.
Münzig, L., IV, 148.
Munro, W., I, 36.
Murray, III, 177.
Musgrave, S. H., II, 275.
Muspratt-Kerl, I, 103.
Mylius, F., II, 111; IV, 2, 71.
Myrtil & Bernard, I, 160.

Naef, J. J., I, 23.
Nagel, E. D., IV, 201.
Nahnsen, G., I, 221; IV, 3, 46, 48, 51, 97, 99, 103.
Nansouty, M. de, III, 142, 173.
Nash, G. H., IV, 193.
Nauhardt, O. P., I, 254.
Nebel, II, 154.
Neesen, I, 245.
Nelson, III, 73.
Nettel, A., I, 9.
Netto, C., I, 114; IV, 127, 128, 169.
Netto, M., III, 128.
Neuberg & Co., I, 39.
Neuburg, J., I, 37.
Neufville, H. A. de, III, 9.
Neumann, B., II, 96.
Neumark, J., I, 25.
New England Electrolytic Copper Co., II, 103.
Newey, Th., I, 39.
Newton, A. V., II, 263.
Newton, W. E., I, 48; II, 113, 273, 277; III, 14, 161; IV, 109, 136.
Nézeraux, C. P., II, 283, 292.
Nichols Chemical Company, II, 103.
Nickles, J., I, 207.
Niewerth, H., I, 121, 211.
Nikolajew, II, 47; IV, 152.
Noad, J., II, 289; III, 5, 7, 104, 117.
Noad, W., II, 107.
Norddeutsche Affinerie, I, 51; II, 74, 104; III, 39, 82, 83, 90, 199; IV, 105.
Norris, W., II, 282.
Norton, III, 198.
Noualhier, E. Th., II, 263, 283.
Nourse Deep, III, 199.
Nussbaum, A., II, 222.

Oescher, II, 74.
Oescher & Mesdach, II, 74.
Oestreicher, IV, 175.
Oettel, F., I, 57, 58.
Oetzmann, F. A., III, 74.
Oker Comm.-Hüttenamt, II, 103, 104.
Oldham, A., II, 235.
Oldhorm, A., IV, 169.

Digitized by Google

Oliver, Th. T., III, 11.
Omaha & Grant Smelting Co., II, 103.
Omholt, J., I, 63, 103.
Oppermann, C. T. Y., I, 248; IV, 169.
Oppermann, E. L., III, 190.
Ordnance Survey Southampton, II, 287.
Orford Copper Comp., IV, 151.
Oudry, L. u. A., II, 282, 283; IV, 133.

Packard, G. A., I, 256; III, 127.
Paddon, III, 143.
Palissy, B. v., II, 1.
Palmer, II, 2.
Papps, F., I, 36; II, 124, 272; III. 43, 202.
Paracelsus, II, 1.
Pardon, IV, 147.
Parker, A., IV, 108.
Parker, C. H., IV, 54.
Parker, T., II, 49, 79; IV, 54.
Parkes, A., II, 113, 228; III, 40, 43, 72, 201, 202.
Parkes, H., I, 39; II, 98; IV, 147.
Parkinson, J., IV, 174.
Parry, E., I, 17; IV, 133.
Patera, A., II, 106.
Pauli, H., III, 127, 136.
Payen, II, 115.
Payne, III, 177.
Pélatan, L., III, 81, 144.
Pellet, II, 96.
Pelletier, IV, 23.
Peniakoff, D. A., I, 96, 97, 202.
Penney, Ch. G., III, 192.
Pennsylvania Lead Works, III, 19, 39.
Peppé, G. T., I, 40.
Perkins, J. W., III, 159; IV, 178.
Perner, H., III, 46.
Perreur-Lloyd, M., II, 1, 89.
Person, Ch. Cl., IV, 134.
Pertinax, IV, 151.
Pertsch, A., II, 33; IV, 79.
Peters, F., I, 102, 227; II, 17, 271; III, 35, 135.
Pethybridge, W., III, 143.
Petit, L. R., IV. 172.
Petitjean, T., I, 98; III, 52.
Pêtre, L., III, 52.
Peukert, II, 112.
Pfannhauser, II, 276.
Pfeifer, I, 1.
Pfeiffer, O., III, 6.
Pfleger, J., I, 221; III, 134, 137, 140; IV, 101, 169.
Philippart, S., II, 106.
Phillips, III, 172.
Phoenix Process (Parent) Comp. Ltd., IV, 9, 79.
Piaget, L. H., II, 261; III, 42, 201.
Picard, E. N. A., II, 114, 232; III, 143.
Pichon, I, 148.
Pioche, II, 3.
Pittsburgh Reduction Company, I, 178, 256, 257.
Placet, E., I, 13, 36, 84, 230; II, 114; III, 42; IV, 160.
Plating Comp. Ltd., IV, 177.
Pöch, II, 72.
Poitevin, A. L., II, 289.
Ponthière, I, 169.
Poole, M., II, 114; III, 42.
Poore, G., II, 151.
Poore, M., III, 201.
Poppenburg, J. von der, II, 156.
Potthoff, II, 253.
Pottier, H., III, 79.
Powell, J., II, 1; IV, 165.
Power, J., III, 41.

Digitized by Google

Preschlin, P. E., II, 187, 190, 193, 194, 255, 257.
Prévost, J. B., II, 283.
Price, A. P., I, 24, 130.
Priddle, E., II, 266.
Prior, R. M., IV, 157.
Priwoznik, E., III, 73.
Pullmann, J., IV, 54.
Puls, F., IV, 107.
Pure Aluminium and Chemical Company, I, 98, 205.

Quintaine, E., I, 250.
Quivy, L., IV, 108.

Raber, N. L., III, 190, 198.
Rae, J. H., III, 130, 181.
Raleigh, C., III, 105, 144.
Ramos-Garcia, M., I, 23.
Rand Central Ore Reduction Co., III, 124, 126, 139, 199.
Randolph, II, 92.
Ranft, J. A. H. T., III, 106.
Rath, A., IV, 36.
Rauscher, R., III, 50.
Rawson, W. St., II, 196; III, 35; IV, 116, 120, 121, 124, 132, 134.
Rawson United Ltd., IV, 132.
Raymond, IV, 147.
Raynaud, II, 96.
Raynaud, V. & Co., I, 23.
Record, J., III, 207.
Redwood, Th., IV, 133.
Reed, J. M., III, 197.
Reflector Syndicate, III, 61, 70.
Reinfeld, A. H., II, 154; IV, 175.
Reinhardt, I, 57.
Reinhold, H., I, 215.
Remington, W. H., IV, 157.
Rennerfeldt, G. O., I, 76.
Reynolds, W. J., II, 265.
Riatti, V., I, 206.
Richard, G., I, 216.
Richard, Radisson & Co., II, 104.
Richards, J. W., I, 91, 155, 168, 179, 199, 205, 208, 231, 236, 256; II, 225; III, 127; IV, 41.
Richards, W. F., IV, 53.
Richter, K., IV, 115.
Rickard, W., III, 197.
Rickett, II, 109; IV, 148.
Rideal, III, 143.
Ridgway, J., II, 286.
Ridings, J., I, 232.
Ridings, W. R., I, 252.
Riecken, H., III, 159.
Rietz, I, 84.
Rietz & Herold, I, 228.
Rigg, G., II, 36; IV, 102.
Ritchie, W. H., II, 106.
Rivaud, III, 200.
Rive, de la, II, 2.
Rivot, IV, 26.
Roberts, W. Chandler, III, 73.
Robinson, A. E., II, 49; IV, 54.
Robinson & Co., III, 199.
Rock, W. S., III, 122.
Roepper, Ch. W., II, 235.
Rösel, R., III, 31.
Rösing, B., II, 36; IV, 42.
Rössler, H., III, 20; IV, 42.
Roger, A., I, 234.
Rogers, A. J., I, 104.
Rogers, G., I, 35, 36.
Ronco, E., I, 2; III, 30, 35, 45.
Roque, V. J. Ch., I, 48, 207; IV, 134.
Rose, T. K., III, 136.
Rose Deep, III, 199.
Roseleur, A. G., I, 37.

Digitized by Google

Rostin, II, 47, 98.
Rotten, M. M., III, 129.
Rouart, St. H., II, 115, 116.
Round, B. J., B. J. u. A., IV, 198.
Roux, Hil., II, 67, 74, 104.
Rovello, A., II, 107; III, 15.
Rovello Syndicate, II, 107; IV, 130.
Royle, J. J., II, 284.
Rudholzner, J., II, 267.
Rudolf, III, 73.
Rudolphus, J., II, 51; IV, 9.
Ruolz, H. C. de, II, 2; IV, 156, 157, 158.
Russell, Th. H., II, 272; IV, 136.
Russia Copper Comp., II, 74.
Ryder, Ch. E., II, 229.
Ryn, van, III, 199.

Saarburger, I, 134.
Sachs, J., II, 158, 160.
Sackur, IV, 155.
Särnström, C. G., III, 122.
Salomon, E., IV, 150.
Salzede, Ch. de la, II, 272.
Sanders, R. D., II, 211, 244, 246, 250, 251.
Sanderson, T. C., I, 3, 10; III, 103.
Sankey, H. R., IV, 172.
Sauvigny, Gebr. de, III, 72.
Savage, A. E., IV, 36.
Scamony, II, 290.
Schaag, A., I, 85, 87; IV, 135
Schaeffer, Lalance & Co., IV, 159.
Schanschieff, A., III, 140.
Scharting, III, 74.
Schaub, G., II, 228.
Schiff, F., III, 122.
Schlapp, H. H., IV, 36.
Schlesische A.-G. für Zinkhüttenbetrieb, IV, 103.
Schmidt, IV, 106.
Schnabel, C., II, 84; III, 16, 20, 35, 111.
Schneider, II, 79.
Schneller & Astfalk, I, 185.
Schoenmehl, II, 92.
Schoondermark, J. A. A., II, 267.
Schottlaender, J., II, 291.
Schramm, I, 34.
Schreiber, C., I, 5; II, 72, 104; IV, 152.
Schreyhage, II, 16.
Schröder, E., III, 46; IV, 174, 184.
Schultze, H. S., IV, 15.
Schulz, G. O., III, 208.
Schwabe, C., II, 127; III, 61.
Schweizerische Metallurgische Gesellschaft, I, 162, 167.
Scott, A. E., III, 117; IV, 148.
Secretan, II, 197.
Sederholm, J. E., II, 67, 77, 95.
Seegall, H. A., I, 16; II, 14.
Seelhorst & Werner, IV, 115.
Seidel, O., II, 52, 97.
Self, I, 147.
Senet, L., I, 211.
Seymour, III, 125.
Sheares, J., I, 17.
Shepard, E. Cl., II, 273, 277; IV, 200.
Ship Copper Plating Co., II, 168.
Shore, J., II, 2, 260; IV, 157.
Sicilia, IV, 103.
Siegler, B., I, 22.
Siemens, I, 18; II, 20.
Siemens, A. von, I, 9; II, 105; III, 15, 104.
Siemens, E. W. v., III, 122.
Siemens, K. von, II, 105.
Siemens, K., A. u. W. v., III, 39.
Siemens, W. v., I, 148; II, 78, 79, 105.

Digitized by Google

Siemens & Halske, I, 6, 9; II, 3, 5, 11, 17, 72, 78, 79, 90, 103, 104, 105; III, 103, 122, 124, 149, 199; IV, 20, 55, 59, 60, 71, 72, 104.
Siemens'sche Berg- u. Hüttenwerke, Kedabeg, II, 105.
Silvestre, J. A., IV, 174.
Simmer & Jack, III, 199.
Simmons, II, 196.
Sinclair, A., II, 94.
Sinding-Larsen, II, 29.
Sinel, J., III, 122.
Skaden, L., III, 112.
Slater, J., II, 284; IV, 103.
Smee, II, 2.
Smelting Comp. of Australia, IV, 104.
Smillie, R. D., I, 41; II, 124, 232; IV, 145.
Smith, A. S., T. A., R. J., S., IV, 190.
Smith, C. R., IV, 133.
Smith, E., III, 5.
Smith, E. A., II, 77.
Smith, E. L., II, 90, 95.
Smith, G. F., III, 112.
Smith, J., I, 20, 84, 211.
Smith, J. W., IV, 193.
Smith, St. B., III, 45.
Snyder, F. H., II, 168.
Snyers, R., II, 267.
Società anonima italiana di Miniere di Rame e di Elettrometallurgia, II, 46.
Société anonyme d'Escaut et Meuse, IV, 108.
Société Anonyme pour l'Industrie d'Aluminium, I, 130.
Société des Cuivres, II, 87, 208, 234.
Société des Produits Chimiques d' Alais et la Camargue, I, 257.
Société Électrometallurgique Française, I, 168, 257.
Société industrielle d'Aluminium, I, 170, 257.
Société le Ferro-Nickel, III, 44.
Société l'Electrolyse, II, 90.
Söhner, A., III, 73.
Sola, A. de, II, 106.
Soltz, A., II, 73.
Sonstadt, I, 59.
Soret, II, 111.
Souchère, Rivière de la, IV, 31.
Southby, E. R., II, 122.
Soye, de, III, 46.
Spence, J., I, 41.
Spencer, Th., I, 39; II, 2, 261; III, 41, 201.
Sperry, III, 183.
Speyer, B., IV, 51, 104.
Spilsbury, III, 147.
Spitzer, A., I, 18, 31.
Sprague, I, 205; IV, 156.
Sprenger, M., I, 103; IV, 20.
Squire, W. S., IV, 85.
Stadtberger Hütte, II, 104.
Stalmann, II, 95; IV, 35.
Standard Electro Galvanizing Co. Ltd., II, 234.
St. Cyr, III, 43.
Steele, J., I, 40; II, 124; III, 43, 202.
Stefanshütte, II, 72, 73, 105.
Steinach, H., II, 129, 286; III, 40; IV, 170.
Steiner, E., III, 205.
Steinhart, IV, 103.
Stepanow, IV, 72.
Stevens, III, 183.

Digitized by Google

St. Louis Smelting and Refining Co., III, 20, 39.
Stolp, C., II, 50; III, 113.
Storer, T., IV, 148.
Stoss, W., II, 2.
Stouls, E., II, 233, 235.
Strap, J., II, 50; IV, 147, 159.
Street, E. A. G., II, 225.
Strzoda, W., IV, 64.
Styffe, K., I, 167.
Suliman, H. L., III, 81, 103.
Sulphide Corporation, IV, 35, 105.
Survey of India Office, II, 269.
Sutherland, W. S., I, 168; II, 231.
Sutton, F., II, 269.
Sutton, H. S., I, 17.
Swan, J. W., II, 126, 239, 290; III, 204.
Swinburne, J., II, 1, 94; III, 35; IV, 7, 35, 106.
Syers, J. M., II, 38.
Symon, R. R., III, 21.
Szontagh, II, 79.

Tacony Metal Company, I, 231.
Talbot, W. H. F., II, 260; III, 42, 77, 207; IV, 146.
Tanière, J. A., II, 232.
Tanner, A. M., I, 148; II, 263; III, 187.
Tavener, P. S., III, 127.
Tavernier, A. E., II, 238; IV, 130.
Taylor, J. G., I, 206.
Tearne, S., II, 263.
Teed, L., III, 81.
Temmermann, R. N., III, 79.
Terrell, Th., I, 35.
Terrill, W., II, 65, 79.
Thames Iron Works, IV, 114.
Thiermann, IV, 159.
Thiollier, J. M. A., I, 2, 84, 210; II, 38; III, 10, 102; IV, 28, 144, 148.
Thofehrn, H., II, 68, 81, 86, 87, 102, 104.
Thomas, E. T., IV, 177.
Thomas, F. S., I, 39, 206; II, 126; III, 45, 75; IV, 163.
Thompson, J. B., I, 207; II, 114, 280, 282; III, 78, 203, 208.
Thompson, J. M., III, 178.
Thompson, S. P., II, 271; IV, 166, 167.
Thompson, W. P., I, 144.
Thoms, W. A., I, 49, 249; II, 277; IV, 137.
Thomson, G., II, 109.
Thorne, W., III, 186.
Threlfall, R., IV, 35.
Tichenor, A. C., III, 101.
Tilley, W. E., I, 39, 40, 206; II, 126; III, 45, 75; IV, 163.
Timmis, J. A., II, 125.
Tombstone Mill a. Mining Co., III, 159.
Tommasi, D., I, 13, 32; III, 35; IV, 84.
Tonge, Th., III, 122.
Torres, J. B., I, 12; III, 103.
Towle, E. H., III, 52.
Transvaal Gold Mining Estates, III, 199.
Trauernicht, III, 177.
Treasury, III, 199.
Trélat, A., & Co., II, 281.
Trickett, F., III, 117.
Troost, I, 61.
Trug, A., III, 186.
Tuck, E., III, 42.
Tudhope, III, 143.

Digitized by Google

Turner, E. F., III, 7.
Twining, W. J., I, 216.

Ulke, T., II, 29, 50, 52, 68, 75, 79, 95, 98, 99; IV, 147, 151, 152, 155.
Ullmann, C., II, 52.
United Alkali Co. Ltd., IV, 71, 84.
United States Aluminium Metal Co., I, 169.
Unwin, J., II, 114, 124; IV, 158, 163, 164, 169.
Unwin, W. C., II, 200.
Uppenborn, I, 222.
Urbanitzky, R., I, 189.
Urie, III, 177.
Uruty, II, 208.
Usine de désargentation, II, 101.
Utah Mining a. Reduction Co., III, 161.

Vandermersch, J., IV, 165.
Varin, J., I, 133.
Variot, III, 74.
Varley, C., II, 154.
Varley, S. A., II, 154.
Vatcky, I, 245.
Vautin, III, 143.
Veit, III, 73.
Viarengo, G., IV, 131.
Vienne, I, 238.
Village Main Reef, III, 199.
Villiers, P. de, I, 49, 209.
Villon, II, 261.
Vivian, H. H., II, 35.
Vivian & Sons, II, 104.
Vogel, J. H., I, 12.
Vogel, O., IV, 106.
Vogelmann, III, 197.
Vogt, J. H. L., II, 17, 96.
Voigt, W., IV, 146.
Volkmer, O., II, 112.
Vortmann, G., I, 18, 31; IV, 150.

Wagener, G., IV, 127, 128.
Wagner, A., II, 278.
Wahl, I, 170.
Walbridge, W. D., I, 29.
Walcott, J. E., II, 121.
Waldo, L. W., I, 127.
Walenn, W. H., II, 124, 125, 274; III, 44.
Walker, B. W., IV, 109, 110, 137.
Walker, S., II, 94, 232.
Wall, A., I, 19; II, 277; III, 38.
Wallace, R. W., I, 168.
Wallace, W. C., I, 41; II, 124, 252, 236, 237; IV, 145.
Wallen, W. H., III, 203.
Wallentin, II, 112.
Walrand, I, 98.
Walter, A., I, 212.
Waltham, F. H., II, 263.
Wareing, A. E., IV, 87.
Warner, A., II, 262.
Warren, B., IV, 162.
Warren, H. N., I, 52, 53, 104, 237; II, 154.
Waterhouse, J., II, 269.
Watt, A., I, 13, 34, 205, 215; II, 51, 89, 111, 168, 196, 229, 231, 266; III, 41, 200; IV, 44, 103, 109, 146, 155, 166.
Webb, G. A., II, 277.
Webber, C. E., III, 81, 147.
Weber, M. W., III, 162.
Webster, J., I, 208; IV, 108, 133.
Wedding, H., I, 76, 167.
Weeren, II, 208.
Wegner, G., I, 239, 244.
Weightman, III, 123.

Digitized by Google

Weil, F., II. 115, 116; III, 77; IV, 108, 163.
Weil, G., I, 250, 251, 253.
Welch, H. F., III, 135.
Weldon, H. N., III, 79.
Wells, III, 122.
Werdermann, R., I, 102; III, 14, 173.
West, B., II, 261.
Westmann, III, 102.
Westmoreland, J. W., II, 66.
Weston, E., II, 113; IV, 160.
Westphalen, Graf R., II, 290.
White, J., I, 207.
Whitridge, F. W., III, 123.
Widnes, II, 104.
Wiggin, H., H. A. u. W. W., III, 37; IV, 148.
Wildé, II, 229, 230.
Wilkes, II, 77.
Williams, J. R., III, 125, 126, 172.
Williams, J. St., I, 14, 46, 50, 210; IV, 168.
Willson, T. L., I, 115; II, 51.
Willson Aluminium Company, I, 116.
Winkle, A. van, III. 78, 208; IV, 157.
Winkler, A., I, 172.
Winkler, Cl., I, 205.
Wirth, H. A. V., II, 291.
Wiswell, J. C., III, 173.
Wiswell, J. F., III, 172.
Witkowitzer Bergbau- und Eisenhüttengewerkschaft, II, 72, 105.
Witter, W., III, 148.
Witwatersrand Gold Mining Co., III; 199.
Woehler, I, 59.
Wohle, S., I, 226.
Wohlwill, E., II, 3, 89; III, 39, 83, 91, 199.
Wolf, Netter & Jacobi, I, 42.
Wolff, J., IV, 168.
Woltmann, W., II, 101.
Wood, W., II, 48, 230; III, 46, 204; IV, 153.
Woodhouse, II, 196; IV, 132.
Woolrich, J. St., II, 2, 114, 272; III, 42, 201; IV, 136.
Worcester Gold Mining Co., III, 123, 199.
Wright, J., III, 40.
Wright, W., II, 234, 283; III, 162; IV, 133.
Württembergische Metallwarenfabrik C. Haegele, II, 130.
Wurtz, III, 81.
Wyeth, III, 182.
Wylie, H., II, 234.

Yale, III, 31.
Yates, J., III, 123.
Yglesias, M., II, 266.
York Gold Mining Co., III, 199.

Zahorski, B., I, 51.
Zeissler, II, 267; III, 44.
Zingsem, F. W., IV, 190, 192.
Zinin, G., III, 42.
Zipernowsky, II, 200.
Zoppetti, V., II, 46.
Zosimus, II, 1.
Zsigmondy, III, 82.
Zücker, IV, 178.

Digitized by Google

Patent-Register *).

Amerikanische Patente.

9.219 . . . . . I, 121
61.866 . . . . . III, 130
98.766 . . . . . IV, 18
100.131 . . . . . II, 69
228.900 . . . . . I, 209
244.028 . . . . . III, 130
272.391 . . . . II, 38; III, 10
298.663 . . . . . III, 182
300.950 . . . . . III, 107
300.951 . . . . . III, 107
305.192 . . . . . II, 110
310.302 . . . . . III, 16
310.533 . . . . . III, 16
315.266 . . . . . I, 211
319.687 . . . . . II, 88
320.377 . . . . . IV, 163
324.658 . . . . . I, 135
324.659 . . . . . I, 135, 138
333.815 . . . . . III, 112
335.499 . . . . . I, 141
342.421 . . . . . III, 198
356.640 . . . . . III, 198
358.002 . . . . . III, 177
360.144 . . . . . I, 142
362.022 . . . . . III, 109
362.441 . . . . . I, 134
363.411 . . . . . III, 178
363.412 . . . . . III, 178
371.256 . . . . . II, 156
371.523 . . . . . III, 183
372.720 . . . . . III, 204
377.484 . . . . . II, 93
377.487 . . . . . II, 93
381.004 . . . . . IV, 178
382.183 . . . . . I, 63, 103
387.876 . . . . . I, 161
391.034 . . . . . III, 94
393.526 . . . . . II, 90
395.773 . . . . . II, 157
399.209 . . . . . III, 181
400.664 . . . . . I, 177
400.665 . . . . . I, 177
400.666 . . . . . I, 177
400.667 . . . . . I, 177
405.452 . . . . . III, 31
415.024 . . . . . II, 231
415.576 . . . . . II, 5
422.500 . . . . . I, 92
426.788 . . . . . II, 88
426.789 . . . . . II, 89
427.513 . . . . . II, 125
428.087 . . . . . III, 53
430.453 . . . . . I, 115
436.895 . . . . . I, 208
442.428 . . . . . II, 196
442.661 . . . . . III, 35
446.706 . . . . . III, 182
448.594 . . . . . IV, 133

*) Die römischen Ziffern bezeichnen stets den Band, die arabischen die Seitenzahl.

Digitized by Google

449.890 . . . . . IV, 190
459.556 . . . . . IV, 44
460.354 . . . . . II, 11
460.722 . . . . . III, 187
464.351 . . . . . II, 177
464.933 . . . . . I, 102
465.525 . . . . . II, 93
466.460 . . . . . III, 53
466.720 . . . . . IV, 52
467.350 . . . . . II, 95
467.484 . . . . . II, 95
468.148 . . . . . I, 102
469.538 . . . . . II, 166
472.691 . . . . . I, 33
473.105 . . . . . III, 164
473.186 . . . . . IV, 94
473.866 . . . . . I, 102
475.360 . . . . . III, 178
475.402 . . . . . IV, 74
477.220 . . . . . I, 23
477.350 . . . . . II, 276
480.920 . . . . . I, 23
481.683 . . . . . III, 177
482.148 . . . . . II, 77
483.639 . . . . . IV, 147
484.416 . . . . . II, 89
484.535 . . . . . IV, 189
484.582 . . . . . III, 205
484.704 . . . . . II, 184
484.869 . . . . . III, 164
485.343 . . . . . II, 130
485.618 . . . . . II, 89
485.919 . . . . . II, 185
486.575 . . . . . I, 116
487.176 . . . . . IV, 139
489.216 . . . . . III, 198
491.015 . . . . . III, 149
491.686 . . . . . III, 198
492.377 . . . . . I, 116
492.711 . . . . . III, 198
493.227 . . . . . II, 168
494.231 . . . . . II, 92
494.232 . . . . . II, 92
495.212 . . . . . III, 172
495.937 . . . . . IV, 101
496.176 . . . . . I, 65
497.014 . . . . . III, 117
497.669 . . . . . III, 181
498.707 . . . . . II, 166
501.996 . . . . . III, 9
501.997 . . . . . III, 9
502.431 . . . . . III, 94
503.076 . . . . . II, 172
503.358 . . . . . III, 43
503.451 . . . . . I, 72
503.900 . . . . . I, 186
503.929 . . . . . I, 178
504.324 . . . . . I, 186
504.325 . . . . . I, 186
504.508 . . . . . III, 173
504.678 . . . . . III, 186
505.576 . . . . . III, 74
505.846 . . . . . IV, 148
507.130 . . . . . II, 15
509.075 . . . . . II, 267
509.912 . . . . . III, 178
510.013 . . . . . III, 49
510.276 . . . . . IV, 142
512.361 . . . . . IV, 94
512.362 . . . . . IV, 95
512.801 . . . . . I, 186
512.802 . . . . . I, 186
512.803 . . . . . I, 186
514.275 . . . . . II, 92
514.276 . . . . II, 109; IV, 148
517.767 . . . . . III, 190
518.543 . . . . III, 134, 182
518.711 . . . . . IV, 95
518.732 . . . . . IV, 95
521.991 . . . . . II, 158

Digitized by Google

521.992 . . . . . II, 158
522.415 . . . . . II, 160
523.099 . . . . . II. 131
526.099 . . . . III, 160, 186
526.147 . . . . . II, 268
526.482 . . . . III, 20; IV, 83
527.110 . . . . . IV, 183
527.150 . . . . . III, 186
527.846 . . . . . I, 127
527.847 . . . . . I, 127
527.848 . . . . . I, 127
527.849 . . . . . I, 127
527.850 . . . . . I, 127
527.851 . . . . . I, 127
528.023 . . . . . III, 144
528.365 . . . . . I, 130
528.586 . . . . . III, 21
528.587 . . . . . III, 21
528.661 . . . . . II, 233
529.263 . . . . . III, 130
531.296 . . . . . III, 150
531.309 . . . . . III, 11
532.209 . . . . . III, 18
533.596 . . . . . III, 21
534.942 . . . . . II, 234
536.893 . . . . . III, 198
537.423 . . . . . III, 112
538.359 . . . . . II, 208
539.804 . . . . . III, 177
542.986 . . . . . II, 185
543.546 . . . . . III, 105
544.153 . . . . I, 19; IV, 16
544.610 . . . . III, 107, 170
544.668 . . . . . II, 234
545.328 . . . . . III, 37
546.364 . . . . . III, 35
546.483 . . . . . III, 21
546.749 . . . . . III, 177
546.873 . . . . . IV, 33
548.150 . . . . . III, 172
549.907 . . . . . III, 159
550.403 . . . . . III, 21
553.732 . . . . . II, 166
553.816 . . . . . III, 145
556.038 . . . . . IV, 20
556.092 . . . . . III, 104
557.816 . . . . . II, 125
563.093 . . . . . II, 79
563.144 . . . . . II, 29
566.673 . . . . . II, 94
568.099 . . . . . III, 146
568.741 . . . . . III, 121
568.843 . . . . . I, 9, 18
570.125 . . . . . II 253
570.133 . . . . . II, 94
572.310 . . . . . I, 130
572.353 . . . . . III, 182
577.186 . . . . . I, 237
577.771 . . . . . II. 90
578.633 . . . . . I, 192
581.160 . . . . . II, 36
581.643 . . . . . III, 162
582.077 . . . . . III, 160
583.354 . . . . . III, 181
588.076 . . . . . IV, 96
591.571 . . . . . II, 235
592.802 . . . . . II, 225
597.820 . . . . . III, 143
598.313 . . . . . IV, 145
601.068 . . . . . III, 123
603.200 . . . . . I, 25
603.286 . . . . . II, 253
603.797 . . . . . IV, 148
603.904 . . . . . III, 152
605.380 . . . . . I, 205
605.458 . . . . . I, 97
605.812 . . . . . I, 98
607.646 . I, 84, 237; II, 112, 113
610.954 . . . . . IV, 177
611.100 . . . . . IV, 192

Digitized by Google

614.572 . . . . . III, 135
614.927 . . . . . III, 95
615.699 . . . . . IV, 179
615.940 . . . . . II, 234
617.886 . . . . . II, 77
618.575 . . . . . IV, 15

Belgische Patente.

2.390 . . . . . III, 112
63.064 . . . . . IV. 126
75.257 . . . . . I, 85
76.758 . . . . . I, 152
76.759 . . . . . I, 152
76.860 . . . . . I, 114
76.895 . . . . . I, 142
77.100 . . . . . I, 161
77.305 . . . . . I, 142
78.213 . . . . . I, 122
78.373 . . . . . I, 216
78.910 . . . . . II, 107
82 131 . . . . . I, 105
90.804 . . . . . IV, 74
90.897 . . . . . I, 226
91.178 . . . . . I, 179

Deutsche Patente.

2.739 . . . . . I, 29
6.048 . . . . . II, 39
6.741 . . . . . IV, 160
9.976 . . . . . III, 79
11.285 . . . . . III, 50
11.294 . . . . . III, 101
11.415 . . . . . III, 141
11.577 . . . . . I, 208
12.883 . . . . . I, 20
14.256 . . . . . IV, 23
15.768 . . . . . IV, 172
16.258 . . . . . I, 36
17.406 . . . . . IV, 126
17.864 . I, 13, 39, 51; II, 116
19.542 . . . . . IV, 173
19.720 . . . . . IV, 174
21.628 . . . . . I, 28
21.775 . . . . . IV, 65
22.429 . . . . . II, 43
22.619 . . . . . III, 187
23.136 . . . . . IV, 168
23.147 . . . . . IV, 184
23.716 . . . . . IV, 165
24.599 . . . . . IV, 182
24.682 . . . . . IV, 45
24.876 . . . . III, 174, 176
26.091 . . . . . IV, 45
26.136 . . . . . III, 176
26.962 . . . . . I, 72, 133
27.603 . . . . . II, 70
28.452 . . . . . III, 178
28.760 . . . . . I, 210
29.842 . . . . . II, 278
29.844 . . . . . IV, 127
29.900 . . . . . IV, 30, 32
30.222 . . . . . III, 9, 104
31.089 . . . . I, 193; IV, 20
31.105 . . . . . III, 107
32.637 . . . . . II, 284
32.864 . . . . . IV, 32
32.866 . . . . . II, 4
33.107 . . . . . IV, 45
33.589 . . . . . IV, 41
33.672 I, 135, 136, 138, 140, 141
34.400 . . . . . IV, 128
34.728 . . . . . I, 63, 103

Digitized by Google

34.730 . . . I, 136, 141, 142
35.579 . . . . . I, 138
36.601 . . . . . I, 140
36.602 . . . . . I, 141
36.610 . . . . . III, 16
38.193 . . . . . II, 32
38.774 . . . . . III, 109
38.914 . . . . . II, 237
39.554 . . . . I, 103; IV, 20
40.354 . . . . . I, 148
40.434 . . . . . II, 50
40.626 . . . . . I, 212
41.001 . . . . . III. 113
41.494 . . . . . I, 69
41.914 . . . . . I, 142
42.022 . . . . . I, 152
42.243 . . . . . II, 5, 11
43.351 . . . . . III, 47
44.103 . . . . . III, 77
44.511 . . . . . I, 155
45.012 . . . . . I, 71, 105
45.020 . . . . . I, 219
45.220 . . . . I, 85, 87, 89
45.774 . . . . . III, 164
45.824 . . . . . I, 172
46.334 . . . . . I, 67
46 753 . . . . . I, 221
47.165 . . . . . I, 162
47.457 . . . . . I, 48, 217
48.040 . . . . . I, 173
48.078 . . . . . I, 222
48.959 . . . . . II, 11
49.329 . . . . . I, 82, 177
49.682 . . . . I, 17; IV, 29
49.826 . . . . . I, 87
49.915 . . . . . I, 106
50.054 . . . . . I, 111
50.370 . . . . . I, 79, 108
50.371 . . . . . II, 90
50.508 . . . . . I, 165
50.890 . . . II, 154, 155, 156
51.023 . . . . . II, 226
53.196 . . . . I, 16; II, 14
53.782 . . . II, 15; III, 2, 4
54.136 . . . . . I, 28
54.219 . . . . I, 10; III, 103
54.877 . . . . . I, 92
55.700 . . . . . I, 183
56.700 . . . . . IV, 47
56.913 . . . . . I, 179
57.761 . . . . . IV, 74
58.133 . . . . . II, 23, 27
58.136 . . . . . I, 84, 228
58.600 . . . . I, 56, 79, 134
59.240 . . . . . I, 117
59.406 . . . . . I, 110, 111
59.933 . . . . . II, 177
61.054 . . . . . IV, 185
61.845 . . . . . IV, 135
62.353 . . . . . I, 110
62.555 . . . . . III, 76
62.598 . . . . . II, 221
62.851 . . . . . I, 121
62.936 . . . . . IV, 62
62.946 . . . . . IV, 67
63.030 . . . . . II, 239
63.308 . . . . . II, 215
63.838 . . . . . II, 185, 188
63.995 . . . . . I, 199
64.197 . . . . . III, 53
64.251 . . . . . IV, 149
64.252 . . . . . IV, 51, 99
64.324 . . . . . II, 290
64.402 . . . . . II, 288
64.420 . . . . . II, 184
64.421 . . . . . II, 170
64.435 . . . . . IV, 92
64.601 . . . . . III, 2
65.450 . . . . . II, 283
65.478 . . . . . II, 28

Digitized by Google

65.482 . . . . . III, 4
65.655 . . . . . II, 27
65.808 . . . . . II, 188
65.819 . . . . . II, 128
65.839 . . . . . I, 239
65.921 . . . . . I, 195
66.096 . . . . . II, 21
66.185 . . . . . II, 33
66.547 . . . . . I, 2
66.592 . . . . . IV, 72
66.797 . . . . . II, 279
66.971 . . . . . II, 267
67.303 . . . . . IV, 32, 40
67.925 . . . . . II, 21
67.947 . . . . . II, 172
67.973 . . . I, 6, 18; III, 103
67.981 . . . . . I, 123
68.561 . . . . . III, 49
68.748 . . . . . II, 27, 28
68.909 . . . . . I, 200
68.990 . . . . . III, 23
70.268 . . . . . I, 244
70.371 . . . . . I, 125
70.373 . . . . . III, 118
70.394 . . . . . IV, 51
70.731 . . . . . I, 42
71.155 . . . . . IV, 48
71.384 . . . . . I, 240
71.750 . . . . . II, 257
71.785 . . . . . II, 108
71.811 . . . . . II, 190
71.831 . . . . . II, 194
71.838 . . . . . II, 244
71.861 . . . . . II, 233
72.195 . . . . . II, 185
72.643 . . . . . II, 211
72.773 . . . . . I, 245
72.804 . . . . . IV, 142
72.979 . . . . . II, 123
73.364 . . . . . IV, 142
73.563 . . . . . II, 81
73.824 . . . . . II, 246
73.825 . . . . . III, 56
73.826 . . . . . I, 18, 31
74.447 . . . . . II, 235
74.530 . . . . . IV, 142
74.904 . . . . . II, 155
75.482 . . . . . IV, 80
75.556 . . . . . IV, 64
76.975 . . . . . II, 130
77.125 . . . . . I, 189
77.127 . . . . . IV, 97
77.567 . . . . . IV, 94
77.745 . . . . . II, 193
77.881 . . . . . II, 28
77.907 . . . . . IV, 142
78.236 . . . . . IV, 150
78.361 . . . . . II, 250
78.564 . . . . . III, 7
78.896 . . . . . III, 1
79.237 . . . . . IV, 79
79.447 . . . . . IV, 110
79.764 . . . . . II, 201
79.781 . . . . . I, 96
79.896 . . . . . II, 158
79.897 . . . . . II, 160
79.905 . . . . . III, 21
80.032 . . . . . IV, 95
80.225 . . . . . I, 3, 15
80.300 . . . . . IV, 85
80.944 . . . . . I, 83, 202
81.640 . . . . . IV, 75
81.648 . . . . . II, 208
81.888 . . . . . IV, 148
82.125 . . . . . IV, 9
82.148 . . . . . I, 127
82.164 . . . . . I, 189
82.247 . . . . . III, 57
82.355 . . . . . I, 130
82.390 . . . . . III, 26

Digitized by Google

82.423 . . . . . I, 248
82.611 . . . . . III, 11
82.664 . . . . . II, 157
83.109 . . . . . I, 234
84.149 . . . . . III, 195
84.235 . . . . . IV, 170
84.293 . . . . . IV, 176
84.298 . . . . . III, 75
84.579 . . . . . IV, 54
84.776 . . . . . I, 25
84.834 . . . . . II, 136, 144
85.435 . . . . . III, 58
85.713 . . . . . II, 200
85.812 . . . . . IV, 89
85.813 . . . . . I, 19; IV, 16
85.840 . . . . . IV, 116
85.906 . . . . . II, 146
85.935 . . . . . II, 131
86.075 . . . . . III, 131
86.076 . . . . . III, 190
86.153 . . . . . IV, 91
86.503 . . . . . I, 191
86.523 . . . . . I, 96
86.543 . . . . . IV, 87
87.430 . . . II, 160, 162, 165
87.787 . . . . . III, 137
87.898 . . . . . I, 96
88.202 . . . . . IV, 59
88.273 . . . . . I, 47; II, 160
88.415 . . . . . I, 48
88.443 . . . . . IV, 85
88.840 . . . . . I, 96
88.957 . . . . . III, 128
89.143 . . . . . I, 97
89.249 . . . . . III, 61, 69
89.289 . . . . . II, 162
89.780 . . . . . II, 225
89.818 . . . . . III, 144
90.276 . . . . . III, 83
90.511 . . . . . III, 90
90.772 . . . . . IV, 190
91.002 . . . . . II, 29
91.003 . . . . . III, 190
91.124 . . . . . IV, 102
91.146 . . . . . II, 222
91.513 . . . . . IV, 81
91.515 . . . . . II, 151
91.897 . . . . . I, 131
91.899 . . . . . II, 101
92.022 . . . . . III, 31
92.023 . . . . . IV, 55
92.024 . . . . . IV, 176
92.132 . . . . . II, 117, 280
92.244 . . . . . IV, 121
92.365 . . . . . III, 192
92.560 . . . . . II, 280
93.543 . . . . . II, 278
93.744 . . . . . I, 191
94.405 . . . . . I, 191
94.506 . . . . . I, 12, 18
94.507 . . . . . I, 53
94.845 . . . . . I, 97
95.194 . . . . . III, 31
95.720 . . . . . IV, 61
95.721 . . . . . II, 120
95.761 . . . . . II, 217
95.762 . . . . . II, 255
95.857 . . . . . II, 174
96.234 . . . . . III, 152
96.432 . . . . . IV, 150
97.580 . . . . . I, 250
97.944 . . . . . IV, 196
98.202 . . . . . II, 213
98.468 . . . . . II, 158
98.650 . . . . . I, 251
98.767 . . . . . III, 70
100.142 . . . . . IV, 148
100.619 . . . . . IV, 179
100.785 . . . . . III, 95
100.786 . . . . . I, 254

Digitized by Google

100.889 . . . . . I, 251
100.921 . . . . . IV, 20
101.177 . . II, 13; IV, 36, 149
101.326 . . . . . I, 54, 56
101.628 . . . . . I, 254
102.370 . . . . . IV, 150
102.965 . . . . . I, 253
103.155 . . . . . III, 206
104.110 . . . . . IV, 40
104.111 I, 13, 42, 237; II, 127; III, 44; IV, 146, 149, 159
104.185 . . . . . II, 251
104.632 . . . . . I, 56
105.027 . . . . . IV, 176
105.207 . . . . . II, 144
105.299 . . . . . II, 123

Englische Patente.

7.742, 1838 . . . . IV, 125
8.407, 1840 . II, 260; IV, 157
8.447, 1840 . . . III, 43, 201
8.604, 1840 . . . . III, 201
8.610, 1840 . . . . II, 227
8.625, 1840 . . . III, 204
8.743, 1840 . . . . II, 260
8.793, 1841 . . . . II, 228
8.842, 1841 . II, 260; IV, 146
8.865, 1841 I, 39; II, 261; III, 41, 201
8.905, 1841 . . . . III, 72
9.077, 1841 II, 106; III, 41, 201
9.167, 1841 . . . III, 42
9.374, 1842 II, 127, 280; III, 42, 75; IV, 132, 133
9.379, 1842 . . . . III, 42
9.431, 1842 II, 114; III, 42, 201
9.528, 1842 . . III, 77, 207
9.641, 1843 . . . . II, 282
9.720, 1843 . . . . I, 35
9.741, 1843 . II, 114, 42, 201
9.786, 1843 III, 41, 202; IV, 145
9.957, 1843 . . . . III, 203
9.982, 1843 . . . . II, 291
10.282, 1844 . . . . II, 126
10.342, 1844 . . . . II, 106
10.366, 1844 II, 113; III, 43, 201; IV, 108
10.441, 1844 I, 19; II, 51; IV, 103
10.860, 1845 II, 113; III, 43, 202
10.881, 1845 . . . . II, 261
11.448, 1846 II, 261; III, 42, 201
11.632, 1847 . . . . III, 44
11.828, 1847 . . . . II, 261
11.878, 1847 . . . II, 272, 277
12.022, 1848 . . . II, 261
12.523, 1849 I, 41; II, 122, 272; III, 42, 203; IV, 145
12.526, 1849 . II, 272; IV, 136
12.534, 1849 . . . II, 228
12.654, 1849 . . . III, 45
12.995, 1850 . . . . II, 261
13.020, 1850 . . . . I, 37
13.216, 1850 I, 40; II, 124; III, 43, 202
13.390, 1850 I, 36; II, 124, 272; III, 43, 202
13.513, 1851 . . . . II, 127
13.716, 1851 . . . . II, 276
13.882, 1851 . . . . II, 106
342, 1852 . . . . II, 262
1.032, 1852 . . . . II, 273
1.035, 1852 . . . . II, 106
1.196, 1852 . . . . III, 41
14.080, 1852 . . . . II, 286
14.280, 1852 . . . . II, 39
1.164, 1853 . . . . II, 262

Digitized by Google

1.593, 1853 . . . . II, 262
1.777, 1853 I, 48; II, 113, 273, 277; IV, 136
1.836, 1853 II, 124, 273; IV, 109
3.026, 1853 . . . . IV, 158
62, 1854 . . . . III, 203
68, 1854 . . . III, 186
478, 1854 . II, 126; III, 45
647, 1854 . . . . III, 186
911, 1854 . . . . III, 197
951, 1854 . . . . IV, 134
1.006, 1854 . . . . III, 204
1.010, 1854 . . . . II, 262
1.471, 1854 . . . . II, 282
2.255, 1854 . . . . III, 203
2.699, 1854 . . . . II, 128
2.724, 1854 I, 39, 206; IV, 163
18, 1855 . . . . II, 282
253, 1855 I, 39; II, 126; III, 45, 75; IV, 163
332, 1855 . . . . IV, 107
598, 1855 . . . . III, 52
735, 1855 . . . . II, 262
795, 1855 . . . . IV, 133
1.123, 1855 . . . . I, 36
1.276, 1855 . . . . IV, 107
1.543, 1855 . . . . IV, 200
1.956, 1855 . . . . II, 262
1.997, 1855 . . . . I, 206
2.215, 1855 . . . . III, 78
2.280, 1855 . . . . IV, 107
2.571, 1855 . . . . II, 263
2.721, 1855 . . . . IV, 109
2.756, 1855 . . . . I, 206
2.816, 1855 . . . . II, 289
91, 1856 . . . . II, 282
385, 1856 . . . . I, 36
580, 1856 . . . . III, 72
776, 1856 . . . . III, 79
899, 1856 . . . . II, 122
1.335, 1856 . . . . III, 53
2.992, 1856 . . . . III, 45
5, 1857 . . . . II, 283
79, 1857 . . . . II, 128
240, 1857 . . . . I, 39
826, 1857 . . . . II, 282
887, 1857 . . . . IV, 200
1.175, 1857 . . I, 41; II, 278
1.175, 1857 . . . . IV, 125
1.180, 1857 . . . . III, 44
1.291, 1857 . . . . II, 228
1.540, 1857 . . . III, 44, 203
2.074, 1857 . . . . I, 206
2.197, 1857 . . . . II, 277
2.445, 1857 . . . . II, 228
3.115, 1857 . . . . I, 39
93, 1858 . . . . II, 263
317, 1858 . . . . II, 38
353, 1858 . II, 273, IV, 200
507, 1858 . . . . I, 206
594, 1858 . . . . II, 292
1.255, 1858 . II, 263; III, 200 IV, 158
2.371, 1858 . . . . II, 263
2.409, 1858 . . . . I, 36
2.890, 1858 . . . . III, 72
103, 1859 . . I, 24; IV, 109
204, 1860 . . . . III, 200
748, 1860 . . . . I, 40
893, 1860 . . . . II, 290
1.385, 1860 I, 49; II, 274; IV, 134
1.523, 1860 . . . . III, 203
44, 1861 . . . . IV, 108
619, 1861 . . . . II, 263
1.214, 1861 . . . . I, 101
1.259, 1861 . . . . II, 263
1.503, 1861 . . . . II, 114
1.792, 1861 . . . . IV, 157
2.023, 1861 II, 236; III, 43, 202
2.040, 1861 . . . . III, 204

Digitized by Google

2.464, 1861 . . . . III, 77
2.521, 1861 . . . . II, 263
2.784, 1861 . . . . II, 121
3.081, 1861 . . . . II, 280
264, 1862 . . . . I, 193
1.896, 1862 . . . . IV, 132
2.101, 1862 . . . . II, 3
2.253, 1862 . . IV, 9, 63
2.254, 1862 . . IV, 142, 144
2.410, 1862 . . . . II, 283
2.479, 1862 . . . . II, 166
2.988, 1862 . . . . III, 38
776, 1863 . . . . I, 207
2.088, 1863 . . . . III, 75
497, 1864 II, 115; III, 77; IV, 108
2.029, 1864 . . . . III, 206
3.095, 1864 . III, 78, 203, 208
1.791, 1865 . . . . II, 290
2 592, 1865 II, 114; III, 78, 208
2.838, 1865 . . . II, 69, 230
3.339, 1865 . . . . II, 166
1.195, 1866 . . . . II, 282
1.867, 1866 . . . . II, 154
1.934, 1866 . . . . II, 263
2.095, 1866 . . IV, 108, 133
2.972, 1866 . . . . III, 79
87, 1867 . . . . III, 38
285, 1867 . . . III, 14, 161
2.142, 1867 . . . II, 274
3.517, 1867 . . . . I, 35
1.777, 1868 . . . . III, 72
2.545, 1868 . . I, 207; II, 280
3.117, 1868 . . . . IV, 157
3.801, 1868 . . . . II, 229
3.930, 1868 . . . . II, 274
1.699, 1869 . . . . II, 168
2.268, 1869 . . . I, 40
2.725, 1869 I, 48, 207; IV, 134
3.120, 1869 . . . . II, 69
3.125, 1869 . . . . IV, 177
3.377, 1869 . . . . II, 129
303, 1870 . . . . IV, 178
554, 1870 . . . . II, 229
1.068, 1870 . . . . IV, 178
2.491, 1870 . . . . III, 52
2.525, 1870 . . . . II, 236
2.580, 1870 . . . . I, 40
3.005, 1870 . . . III, 43, 202
3.396, 1870 . . . . IV, 201
1.511, 1871 . . . . II, 229
1.626, 1871 . . . . IV, 164
2.266, 1871 . . . . IV, 201
2.450, 1871 . . . . II, 122
2.623, 1871 . I, 41; II, 124; IV, 107, 145
3.459, 1871 . . . . IV, 164
715, 1872 . . . . I, 102
2.208, 1872 . . . . I, 13
2.559, 1872 . . . . III, 197
2.712, 1872 . . . . III, 11
3.970, 1872 . . . . II, 115
4.811, 1872 . . . . I, 193
406, 1873 . . . . I, 47
539, 1873 . . . . II, 289
1.277, 1873 . . . . I, 38
1.933, 1873 . . . . I, 102
2.302, 1873 . . . . IV, 168
3.136, 1873 . . . . II, 115
3.322, 1873 . . . III, 43, 203
3.537, 1873 II, 230; III, 46, 204
1.492, 1874 . . . . IV, 169
1.493, 1874 . . . IV, 163
1.947, 1874 . . . . II, 274
2.454, 1874 . II, 114, IV, 158
3.033, 1874 . . I, 207; II, 280
3.148, 1874 . . . . III, 208
3.403, 1874 . . . . II, 124
3.587, 1874 . . . . IV, 178
4.448, 1874 . . . . III, 4

Digitized by Google

473, 1875 . . . . I, 101
519, 1875 . . . . I, 35
1.180, 1875 . . . . III, 203
4.302, 1875 . . . . I, 36
4.515, 1875 . . . . II, 230
1.445, 1876 . . . III, 14, 173
2.554, 1876 . . . . IV, 157
3.569, 1876 . . . . II, 230
828, 1877 . . . . IV, 172
835, 1877 . . . . II, 98
853, 1877 . . . . IV, 147
1.023, 1877 . . . II, 237
1.346, 1877 . . . . I, 28
1.548, 1877 . . . . IV, 164
1.572, 1877 . . . . III, 208
3.476, 1877 . . . . I, 39
4.053, 1877 . . I, 18; II, 39
288, 1878 . . . IV, 172
380. 1878 III, 78, 208; IV, 157
1.054, 1878 . . . . I, 37
2.017, 1878 . . . . III, 32
2.851, 1878 . . . . I, 22
3.392, 1878 . II, 116; IV, 163
3.425, 1878 . II, 231; IV, 172
4.755, 1878 . . . . II, 4
4.921, 1878 . II, 113; IV, 160
359, 1879 . . . IV, 109
529, 1879 . . I, 49; III, 75
1.397, 1879 . . . . III, 79
2.484, 1879 . . . . I, 46
3.455, 1879 . . . . II, 237
3.943, 1879 . . . . I, 36
4.087, 1879 . . I, 75, 101
4.862, 1879 . . . . III, 73
4.879, 1879 . . . . I, 36
458, 1880 . . . . III, 101
683, 1880 . . . . II, 275
707, 1880 . . . . III, 73
1.120, 1880 . . I, 17; IV, 133
1.556, 1880 . . . . II, 291
1.705, 1880 . . . . I, 209
2.465, 1880 . . . . IV, 165
4.094, 1880 . . . . II, 106
5.323, 1880 . . . . IV, 133
922, 1881 . . . . IV, 126
1.063, 1881 . . . . II, 106
1.764, 1881 . . . . I, 38
2.460, 1881 . . . . I, 41
2.491, 1881 . . . . I, 40
3.211, 1881 . . . . IV, 65
4.877, 1881 . . . . I, 35
4.947, 1881 I, 13, 39, 51; II, 116
5.057, 1881 . . . . IV, 174
5.749, 1881 . . . I, 49, 209
5.750, 1881 . . . I, 49, 209
6, 1882 . . . . IV, 164
560, 1882 I, 14, 46, 50, 210; IV, 168
1.639, 1882 . . . . II, 124
1.884, 1882 . . . . II, 43
3.046, 1882 . . . . III, 187
3.315, 1882 . . . . II, 237
4.272, 1882 . . . . IV, 169
4.580, 1882 . . . . II, 70
5.300, 1882 . . . . IV, 165
5.509, 1882 . . . I, 75, 102
5.719, 1882 . . . . IV, 182
6.810, 1882 . . . . III, 7
88, 1883 . . . . IV, 182
241, 1883 . . . III, 9, 130
543, 1883 . . . . IV, 183
942, 1883 I, 2, 84, 210; II, 38; III, 10, 102; IV, 28, 144, 148
944, 1883 . III, 117; IV, 148
1.565, 1883 . . . . III, 15
1.707, 1883 . . . . IV, 63
1.726, 1883 . . . II, 291
1.754, 1883 . II, 88; III, 190
2.390, 1883 . . . III, 15, 176
2.577, 1883 . . . . III, 79

Digitized by Google

2.888, 1883 . . . . I, 133
3.873, 1883 . . . . III, 107
3.952, 1883 . . . . I, 24
4.195, 1883 . . . II, 281
4.784, 1883 I, 211; II, 115; IV, 109, 145, 160
4.861, 1883 . . . . IV, 126
4.879, 1883 . . . . III, 107
5.011, 1883 . . . . IV, 183
5.033, 1883 . . . . I, 22
5.482, 1883 . . . . III, 189
5.756, 1883 . . . . I, 211
5.847, 1883 . . . . I, 24
551, 1884 . . . I, 72, 133
927, 1884 . . . . III, 207
2.119, 1884 . . . I, 24
2.157, 1884 . .II, 35; IV, 149
3.090, 1884 . . . I, 103
3.884, 1884 . . . . III, 113
6.371, 1884 . . . III, 6
6.414, 1884 . . . I, 72, 133
6.736, 1884 . III, 9; IV, 149
8.054, 1884 . . . . II, 231
10.720, 1884 . . . . II, 169
12.725, 1884 . . . . II, 45
15.365, 1884 . . . . IV, 127
16.554, 1884 . . . . III, 17
16.651, 1884 . . . . I, 84
16.653, 1884 . . . . I, 211
29, 1885 . . . . II, 235
1.737, 1885 . . . II, 176
3.233, 1885 . . . . IV, 169
3.923, 1885 . . . . IV, 148
4.499, 1885 . . . . II, 176
5.977, 1885 . III, 78; IV, 162
6.674, 1885 . . . . III, 117
7.510, 1885 . . . I, 63, 103
7.858, 1885 . . . . I, 103
8.574, 1885 . . . . III, 109
8.661, 1885 . . . . II, 48
8.707, 1885 . . . . II, 177
9.781, 1885 . . . . I, 135
10.439, 1885 . . . . III, 73
10.451, 1885 . . . . II, 193
11.067, 1885 . . . . I, 25
11.800, 1885 . . . . II, 169
13.982, 1885 . . . . IV, 53
14.325, 1885 . . . . I, 134
15.988, 1885 . . II, 77; IV, 53
3.233, 1886 . . . . II, 235
6.974, 1886 . . . . II, 109
7.394, 1886 . . . . II, 237
8.130, 1886 . . . III, 5, 104
8.531, 1886 . . . I, 79, 152
8.988, 1886 . . . . I, 22
9.158, 1886 . . . . IV, 54
9.214, 1886 . . I, 44; II, 257
9.432, 1886 . . . . III, 112
10.127, 1886 . . . . III, 46
10.607, 1886 . . . . I, 214
10.868, 1886 . . . IV, 53, 87
11.242, 1886 . . . . III, 106
11.291, 1886 . . . . IV, 129
12.249, 1886 . . . . IV, 85
12.295, 1886 . . . . III, 164
12.630, 1886 . . . . IV, 85
14.020, 1886 . . . . IV, 135
14.033, 1886 . II, 5, 9; IV, 60
14.061, 1886 . . . . III, 130
14.760, 1886 . . . . I, 85
15.332, 1886 . . . I, 79, 152
15.831, 1886 . II, 169; IV, 84
921, 1887 . . . . III, 162
1.517, 1887 . . . . II, 235
1.750, 1887 . . . . I, 215
1.751, 1887 . . . . I, 215
2.390, 1887 . II, 14; III, 112
2.602, 1887 . . . . I, 216
4.054, 1887 . . . . IV, 185
4.472, 1887 . . . IV, 167

Digitized by Google

4.664, 1887 . . . . I, 142
4.832, 1887 . . . . III, 113
6.294, 1887 . . . . IV, 44
7.426, 1887 . . . . I, 161
9.389, 1887 . . . . I, 216
9.904, 1887 . . . I, 71, 105
10 057, 1887 . . . . I, 169
10.199, 1887 . . . I, 83, 105
10.199 A, 1887 . . I, 48, 217
10.815, 1887 . . . . I, 171
12.575, 1887 . . . . I, 106
12.856, 1887 . . . . I, 217
12.880, 1887 . . . . II, 265
14.270, 1887 . . . . II, 156
14.954, 1887 . . . . II, 79
16.495, 1887 . . . . III, 197
16.553, 1887 . . . . III, 140
16.637, 1887 I, 46; II, 177, 196
16.853, 1887 . . . . I, 162
17.356, 1887 . . . . I, 42
2.071, 1888 . . . . II, 93
2.778, 1888 . . . . III, 117
3.369, 1888 . . . . IV, 44
3.773, 1888 I, 41; II, 124, 232; IV, 145
4.286, 1888 . . . . IV, 87
4.418, 1888 . . . . III, 129
4.430, 1888 . . III, 105, 164
4.626, 1888 II, 16; III, 9; IV, 149
7.015, 1888 . . . . II, 235
8.303, 1888 . . . . III, 185
8.332, 1888 . . . . III, 163
8.961, 1888 I, 85, 221; IV, 158
8.966, 1888 . . . II, 79
9.783, 1888 . . I, 52, 79, 108
9.886, 1888 . . . . IV, 29
11.778, 1888 . . . . II, 184
11.817, 1888 . . . . I, 173
12.022, 1888 . . . . II, 170
12.208, 1888, II, 107; III, 15; IV, 130
12.264, 1888 . . . . II, 177
13.182, 1888 . . . . IV, 29
14.240, 1888 . . . . III, 106
14.445, 1888 . . . . I, 225
14.473, 1888 . . . . III, 205
14.837, 1888 . . . . III, 94
15.508, 1888 . . . . I, 109
15.708, 1888 . . . . II, 266
16.821, 1888 . . . . III, 30
16.954, 1888 . . . . III, 74
17.340, 1888 . . . . II, 90
17.614, 1888 . . . . III, 7
17.779, 1888 . . . . II, 156
18.440, 1888 . . . . IV, 44
18.994, 1888 . . . . I, 173
359, 1889 . . . . I, 114
659, 1889 . . I, 17; IV, 29
702, 1889 . . . . IV, 174
813, 1889 . . . . I, 109
840, 1889 . . . . III, 159
2.618, 1889 . . . . II, 190
3.222, 1889 . . . . IV, 175
3.533, 1889 . . . . II, 11
4.169, 1889 . . . . I, 111
4.871, 1889 . . I, 16; II, 14
5.669, 1889 . . . . I, 177
5.670, 1889 . . . . I, 178
6.745, 1889 . . . . I, 165
6.882, 1889 . . I, 10; III, 103
8.552, 1889 . . . . I, 221
8.608, 1889 . . . . III, 185
9.821, 1889 . . . I, 17
10.061, 1889 . . . . III, 169
14.148, 1889 . . . . II, 226
14.235, 1889 . . . . I, 5
14.871, 1889 . . . . II, 79
16.447, 1889 . . . . I, 17
16.794, 1889 . I, 78, 114; IV, 9
17.205, 1889 . . . . IV, 129
18.062, 1889 . . . . I, 92

Digitized by Google

19.446, 1889 . . . . II, 266
19.944, 1889 . . . . III, 106
316, 1890 . . . . III, 198
2.002, 1890 . . . . I, 179
5.199, 1890 . . . . II, 49
7.932, 1890 . . . . II, 185
8.716, 1890 . . . . IV, 74
8.933, 1890 . . . . I, 227
9.257, 1890 . . . . I, 226
9.361, 1890 . . I, 115; II, 51
10.038, 1890 . . . . II, 89
11.533, 1890 . . . . II, 88
11.601, 1890 . . . I, 79, 185
11.680, 1890 . . II, 89; IV, 178
12.200, 1890 . . . I, 25, 27
13.024, 1890 . . . I, 76, 117
13.735, 1890 . . . . II, 23
14.591, 1890 . . . . I, 46
14.624, 1890 . . . II, 170, 184
14.966, 1890 . . III, 130
15.174, 1890 . . . . I, 22
16.399, 1890 . . . . IV, 185
18.080, 1890 . . II, 21; IV, 149
18.726, 1890 . . . . I, 23
18.896, 1890 . . . . II, 177
19.181, 1890 . . . . III, 149
19.344, 1890 . . I, 36, 84, 230
19.586, 1890 . . . . II, 239
400, 1891 . . . . III, 35
416, 1891 . . . . IV, 162
1.680, 1891 . II, 238; IV, 130
2.518, 1891 . . . . II, 92
4.068, 1891 . . . . IV, 142
4.396, 1891 . . II, 50; IV, 147
4.757, 1891 . . . . I, 116
5.167, 1891 . . . . II, 184
5.352, 1891 . . . . IV, 142
5.508, 1891 . . . . IV, 130
6.029, 1891 . . . . II, 125
6.030, 1891 . . . . II, 125
7.960, 1891 . . . II, 244
8.122, 1891 . . II, 267; III, 6
8.122, 1891 . . . . III, 44
8.831, 1891 . . . . II, 290
8.836, 1891 . . . . IV, 130
8.837, 1891 . II, 107; IV, 130
9.013, 1891 . . . III, 38
9.652, 1891 . . . . II, 231
10.090, 1891 . . . . I, 121
11.134, 1891 . . . . I, 122
12.898, 1891 . . . . II, 79
13.460, 1891 . III, 76; IV, 138
14.823, 1891 . . . . III, 143
17.126, 1891 . . . . II, 284
17.631, 1891 . . . . II, 172
17.745, 1891 . . . . IV, 142
18.256, 1891 . . . . III, 79
20.785, 1891 . . . . IV, 131
21.464, 1891 . . . . IV, 142
22.030, 1891 . III, 9; IV, 149
22.730, 1891 . . . III, 53
22.854, 1891 I, 13, 36, 231; II, 114; III, 42; IV, 160
982, 1892 . . . . IV, 54
1.284, 1892 . . . . III, 46
1.391, 1892 . . . . IV, 139
2.225, 1892 . . . . IV, 99
2.913, 1892 . . . . IV, 48
2.965, 1892 . . . . IV, 175
3.024, 1892 . . . . III, 161
3.120, 1892 . . . . I, 39
5.255, 1892 . . . . I, 32
6.567, 1892 . . . . IV, 69
7.069, 1892 . . . . III, 170
7.378, 1892 . . . . IV, 95
7.909, 1892 . . . . I, 239
8.108, 1892 . . . . II, 231
8.467, 1892 . . . . IV, 69
10.655, 1892 . . . . II, 232
11.297, 1892 . . . . I, 23

Digitized by Google

11.382, 1892 . . . . I, 121
11.473, 1892 . . . . II, 267
12.382, 1892 . . . . II, 246
12.731, 1892 . . . . IV, 72
12.733, 1892 . . . . . I, 2
12.996, 1892 . . . . II, 168
13.028, 1892 . . . . II, 232
15.040, 1892 . . . . II, 267
15.058, 1892 . . . . II, 276
15.574, 1892 . . . . II, 267
15.713, 1892 . . . . I, 12
15.887, 1892 . . . . I, 123
16.300, 1892 . . . . I, 125
16.800, 1892 . . . IV, 159
16.892, 1892 . I, 13, 32; III, 35
16.893, 1892 I, 13, 33; III, 35
17 918, 1892 . . . IV, 169
18 516, 1892 . . . . II, 232
18.900, 1892 . . . . IV, 149
18.966, 1892 . I, 6, 18; III, 103
20.025, 1892 . . . . III, 182
21.193, 1892 . . . . IV, 32
21.696, 1892 . . . . I, 116
21 701, 1892 . . . . I, 116
24.061, 1892 . . . . I, 244
244, 1893 . . . . IV, 132
285, 1893 . . . . II, 232
1.502, 1893 . . . . IV, 144
1.715, 1893 . . . . I, 232
2.349, 1893 . . . I, 42
2.724, 1893 . II, 157; IV, 170
3.747, 1893 . . . . II, 89
7.264, 1893 . . . . IV, 142
7.594, 1893 . . . IV, 16, 142
7.791, 1893 . . . IV, 169
10.095, 1893 . . . . II, 81
10.620, 1893 . . . . II, 166
13.336, 1893 I, 16; II, 35; IV, 149
13 931, 1893 . . . . II, 250
15 218, 1893 . . . . I, 9
15.264, 1893 . . . . II, 166
15.507, 1893 . . . . IV, 132
17.466, 1893 . . . . IV, 133
20.604, 1893 . . . . I, 202
21.760, 1893 . . . . IV, 110
22 203, 1893 . . . IV, 109
23.431, 1893 . . . III, 105
24.017, 1893 . . . II, 233, 236
456, 1894 . . . . IV, 94
2.041, 1894 . . . . IV, 60
2.900, 1894 . . . . II, 267
4 325, 1894 . . . . I, 232
5.537, 1894 . . . . IV, 116
5.934, 1894 . . . . III, 159
7.064, 1894 . . . . I, 232
7.145, 1894 . . . IV, 110, 111
7.205, 1894 . . . . I, 233
7.853, 1894 . . . . I, 49
7.854, 1894 . . I, 249; IV, 137
8.085, 1894 . . . . IV, 94
10.173, 1894 . . . . IV, 137
10.303, 1894 . . III, 173
11.307, 1894 . . II, 51; IV, 149
11.724, 1894 . . IV, 15, 89
11 797, 1894 . . . III, 131
12.381, 1894 . . . . II, 160
13.795, 1894 . . . . II, 131
13.850, 1894 . . . . IV, 33
14 327, 1894 . . . I, 233
16.002, 1894 . . . . III, 21
16.105, 1894 . . . . IV, 134
16.696, 1894 . . III, 20; IV, 83
16.697, 1894 . . III, 20; IV, 83
18.172, 1894 . . . . III, 173
19.668, 1894 . . . I, 84, 233
19.797, 1894 . . . . IV, 111
20.354, 1894 . . . . I, 233
20.365, 1894 . . . . IV, 132
20.615, 1894 . . . . I, 127
20.616, 1894 . . . . I, 130

Digitized by Google

21.728. 1894 . . . . II, 267
21.822, 1894 . . . . IV, 16
22.826, 1894 . . . . IV, 87
22.827, 1894 . . . . IV, 87
22.828, 1894 . . . . IV, 87
23.557, 1894 . . . . III, 134
23.679, 1894 . . . . II, 234
23.680, 1894 . . . . II, 208
24.861, 1894 . . . . IV, 54
25.016, 1894 . . . . III, 131
25.074, 1894 . . . . IV, 9
25.080, 1894 . . . . III, 11
25.145, 1894 . . . . II, 90
297, 1895 . . . . I, 17
469, 1895 . . . . III, 18
563, 1895 . . . . II, 201
584, 1895 . . . . IV, 70
1.348, 1895 . . . . IV, 54
2.493, 1895 . . . . III, 144
2.999, 1895 . . . . IV, 111
4.154, 1895 . II, 89; IV, 111
4.939, 1895 . . . . III. 135
5.600, 1895 . . . . III. 61
5.789, 1895 . . . . I, 250
6.431, 1895 . . . I. 234
7.265, 1895 . . . . I, 189
8.328, 1895 . . . . IV, 93
8.536, 1895 . . . . III, 195
9.071, 1895 . . . . III, 195
10.696, 1895 . . . . II, 167
11.298, 1895 . . . . II, 117
11.478, 1895 . . . . III, 145
11.752, 1895 . . . . III, 158
11.944, 1895 . . . . III, 144
12.018, 1895 . . . . IV, 85
13.434, 1895 . . . . IV, 71
13.534, 1895 . . . . IV, 33
14.031, 1895 . . . . II, 146
14.402, 1895 . . . III, 15, 104
14.783, 1895 . . . . IV, 34
15.024, 1895 . . . . III, 190
15.813, 1895 . . . IV, 15
16.360, 1895 . . . . II, 136
16.557, 1895 . . . . III, 138
16.634, 1895 . . . . III, 138
16.736, 1895 . . . . III, 140
16.737, 1895 . . . . III, 137
17.020, 1895 . . . . III, 190
17.190, 1895 . . . . IV, 94
17.745, 1895 . . I, 51; IV, 38
18.177, 1895 . . . . III, 9
18.487, 1895 . . . . I, 191
19.828, 1895 . . . . IV, 120
19.934, 1895 . . . . IV, 102
20.073, 1895 . . III, 137, 204
21.283, 1895 . . . II, 80
22.092, 1895 . . I, 46; IV, 133
22.251, 1895 . . . . I, 51
22.732, 1895 . . . IV, 102
23.052, 1895 . . . . III, 121
23.097, 1895 . . . . IV, 121
23.459, 1895 . . . . III, 139
23.543, 1895 . . . . IV, 54
24.703, 1895 . . . . IV, 116
24.803, 1895 . . . . III, 146
25.002, 1895 . . . . IV, 121
986, 1896 . . . . II, 150
1.575, 1896 . . . . IV, 59
2.327, 1896 . . . . III, 79
2.470, 1896 . . . . II, 154
3.086, 1896 . . . . III, 103
4.422. 1896 . . . IV, 58, 70
5.113, 1896 . . . . II, 125
5.263, 1896 . . . . II, 291
5.274, 1896 . . . . IV, 190
5.673, 1896 . . . . II, 80
6.069, 1896 . . . . IV, 124
6.290, 1896 . . . . I, 96
7.123, 1896 . . . . I, 9, 18
7.222, 1896 . . . . II, 174

Digitized by Google

7.273, 1896 . . . . I, 96
7.358, 1896 . . . . IV, 178
7.783, 1896 . . . . III, 83
8.072, 1896 . . . . I, 98
8.326, 1896 . . . . II, 234
8.410, 1896 . . . II, 87, 254
9.388, 1896 . . . . II, 36
9.656, 1896 . . . . III, 61
10.097, 1896 . . . . I, 2
11.076, 1896 . . . . IV, 34
11.338, 1896 . . . . II, 225
11.555, 1896 . . . . I, 97
11.730, 1896 . . . . IV, 190
13.169, 1896 . . . . IV, 96
13.371, 1896 . . . . IV, 55
13.641, 1896 . . . . I, 13, 18
14.957, 1896 . . . . II, 51
16.852, 1896 . . . . II, 151
17.127, 1896 . . . . II, 13
17.608, 1896 . . . . IV, 113
17.671, 1896 . . . . II, 160
17.839, 1896 . . . . IV, 54
18.537, 1896 . . . . II, 268
19.883, 1896 . . . III, 192
21.976, 1896 . . . I, 79, 132
22.355, 1896 . . . . II, 29
22.715, 1896 . . . . III, 183
22.721, 1896 . . . . IV, 148
24.573, 1896 . . . . IV, 87
25.360 A, 1896 . . . II, 168
25.804, 1896 . . . . IV, 61
26.193, 1896 . . . . IV, 159
26.281, 1896 . . . . II, 254
26.616, 1896 . . . . III, 70
27.301, 1896 . . . . I, 130
27.776, 1896 I, 84, 237; II, 113
28.288, 1896 . . . . IV, 150
28.764, 1896 . . . IV, 71, 84
88, 1897 . . . . II, 287
490, 1897 . . . . II, 234
1.535, 1897 . . . . III, 136
1.572, 1897 . . . . IV, 136
1.627, 1897 . . . . IV, 192
1.657, 1897 . . . . II, 277
2.470, 1897 . . . . IV, 184
2.709, 1897 . . . . II, 142
2.710, 1897 . . . . II, 90
2.711, 1897 . . . . II, 144
2.712, 1897 . . . . II, 144
3.526, 1897 . . . . IV, 192
5.022, 1897 . . . . II, 287
5.472, 1897 . . . . III, 95
6.151, 1897 . . . . I, 192
6.962, 1897 . . . . IV, 193
7.532, 1897 . . . . IV, 34
8.873, 1897 . . . . II, 107
10.517, 1897 . . . . I, 46
10.822, 1897 . . . . IV, 193
10.829, 1897 . . . . IV, 7
10.829 A, 1897 . . . IV, 8
11.190, 1897 . . . . IV, 16
12.691, 1897 . . . . I, 250
14.325, 1897 . . . . I, 15
14.708, 1897 . . . . IV, 193
15.569, 1897 . . . . III, 161
15.850, 1897 . . . . IV, 194
17.386, 1897 . . . . III, 198
17.834, 1897 . . . . III, 7
17.837, 1897 . . IV, 177, 179
19.035, 1897 . . . . III, 10
20.486, 1897 . . . . II, 144
21.976, 1897 . . . . IV, 178
22.961, 1897 . . . . I, 253
23.267, 1897 . . . . IV, 194
24.884, 1897 . . . . IV, 195
25.400, 1897 . . . . III, 135
26.102, 1897 . . . . II, 217
27.508, 1897 . . . . III, 162
27.707, 1897 . . . . IV, 179
28.896, 1897 . . II, 51; IV, 9

Digitized by Google

29.721, 1897 . . . . III, 122
885, 1898 . . . . IV, 196
937, 1898 . . . . II, 269
938, 1898 . . . . II, 269
2.684, 1898 . . . . IV, 198
3.497, 1898 . . . . I, 54
3.653, 1898 . . . . III, 122
3.807, 1898 . . . . III, 112
4.296, 1898 . . . . IV, 58
4.514, 1898 . . . . III, 207
5.943, 1898 . . . . IV, 83
6.147, 1898 . . . . III, 159
6.451, 1898 . . . . IV, 198
7.764, 1898 . . . . IV, 199
8.489, 1898 . . . . II, 283
9.105, 1898 . . . . IV, 199
9.153, 1898 . . . . IV, 150
9.664, 1898 . . . . III, 183
11.001, 1898 . . . . III, 103
11.438, 1898 . . . . IV, 20
13.861, 1898 . . . . II, 144
14.137, 1898 . . . . IV, 84
15.573, 1898 . . . . II, 158
16.659, 1898 . . . . I, 78
24.307, 1898 . . . . IV, 64
1.089, 1899 . . . . II, 14
6.300, 1899 . . . . IV, 200
10.317, 1899 . . . . II, 130

Französische Patente.

170.003 . . . . . I, 161
175.711 . . . . . I, 161
176.107 . . . . . III, 109
178.123 . . . . . I, 214
179.680 . . . . . I, 85, 169
179.718 . . . . . I, 160
179.801 . . . . . I, 155
181.395 . . . . . I, 215
181.396 . . . . . I, 215
182.266 . . . . . I, 152
182.267 . . . . . I, 152
183.320 . . . . . IV, 135
183.651 . . . . . I, 169
185.017 . . . . . I, 216
185 873 . . . . . II, 107
187.179 . . . . . III, 164
188 014 . . . . . I, 169
189 808 . . . . . III, 112
191.610 . . . . . I, 108
192.927 . . . . . I, 109
209.602 . . . . . II, 177
212 385 . . . . . II, 185
213.979 . . . . . I, 122
214.030 . . . . . I, 23, 39
214.050 . . . . . IV, 94
214.507 . . . . . II, 235
214.641 . . . . . II, 184
214.940 I, 13, 36, 231; II, 114; III, 42; IV, 160
215.018 . . . . . I, 123
215.633 . . . . . I, 98
215 656 . . . . . II, 127
215.893 . . . . . I, 238
217.349 . . . . . IV, 138
217.603 . . . . . I, 23
218.099 . . . . . III, 2
218.918 . . . . . IV, 99
219.322 . . . . . IV, 48
219.586 . . . . . IV, 149
220.580 . . . . . III, 35
221.019 . . . . . IV, 95
221.096 . . . . . I, 239
221.893 . . II, 117; IV, 109, 145
222.145 . . . . . I, 6
223.589 . . . . . II, 1
226.619 . . . . . I, 244

Digitized by Google

227.757 . . . . . III, 104
227.976 . . . . . I, 245
228.600 . . . . . II, 122
228.619 . . . . . I, 245
229.154 . . . . . I, 96
229.943 . . . . . I, 23
253.728 . . . . . III, 104
254.120 . . . . . II, 126
255.373 . . . . . IV, 178
255.705 . . . . . I, 130
255.825 . . . . . I, 97
256.148 . . . . . II, 127
256.836 . . . . . I, 236
256.968 . . . . . II, 87
256.989 . . . . . II, 113
257.798 . . . . . II, 268
258.159 . . . . . IV, 34
258.341 . . . . . I, 79
259.115 . . . . . II, 151
261.721 . . . . . III, 44
265.074 . . . . . I, 255
266.650 . . . . . I, 95
269.980 . . . . . I, 253
271.431 . . . . . IV, 63
271.738 . . . . . IV, 147
271.949 . . . . . II, 96
272.138 . . . . . IV, 170
273.575 . . . . . II, 144
273.829 . . . . . II, 255
275.965 . . . . . IV, 72
276.873 . . . . . I, 54
277.085 . . . . . IV, 150
281.122 . . . . . II, 114
282.781 . . . . . IV, 64
283.394 . . . . . IV, 149
283.482 . . . . . I, 132
286 792 . . . . . II, 123
Vom 5. Juli 1856 . . . II, 263
Vom 6. Mai 1893 . . . . I, 2
Vom 12. Januar 1897 . . I, 191

Österreichische Patente.

Vom 12. November 1881. IV, 65
Vom 6. December 1882 . IV, 174
Vom 17. Februar 1887 . III, 30
Vom 3. März 1887 . . I, 103
Vom 19. März 1887 . . I, 155
Vom 21. Juni 1887 . . I, 215
Vom 9. Juli 1887 . . . I, 215
Vom 9. September 1887 . I, 215
Vom 26. September 1888 . II, 107

Russische Patente.

Vom 1. März 1888 . . III, 122
Vom 20. Juli 1888 . . I, 108
10, 1896 . . . . III, 144
68, 1897 . . . . II, 235

Schwedische Patente.

2.155 . . . . . I, 117
7.544 . . . . . II, 77
Vom 17. Mai 1886 . . III, 109

Spanische Patente.

2.828 . . . . . III, 187
8.527 . . . . . I, 105
9.639 . . . . . I, 214
9.641 . . . . . I, 215
10.139 . . . . . II, 5
10.347 . . . . . I, 215
10.581 . . . . . III, 178

Schweizerisches Patent.

6.045 . . . . . IV, 85

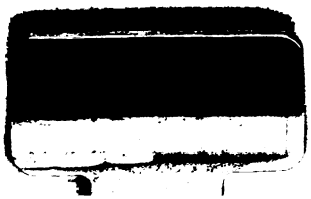
Digitized by Google

Digitized by Google

89089717383

B89089717383A

Digitized by Google



Digitized by Google

b89089717383
b89089717383a

Digitized by Google